# FRESENIUS'
# ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

147. BAND
FÜNFTES HEFT
MIT 14 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1955

Z.anal. Chem.

**Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.**

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

---

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

**Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,**
**Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.**

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

**J. F. Bergmann**
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

**Springer-Verlag**
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

---

Band 147

## Inhaltsverzeichnis.

Heft 5

### Originalabhandlungen.

Seite

**Gagliardi, E.,** und **W. Haas,** Colorimetrische Chromatbestimmung mit Orthoaminophenyl-dithiocarbaminsäure. Mit 4 Textabbildungen . . . . . 321

**Kautsky, H., G. Fritz, H. P. Siebel** und **D. Siebel,** Eine quantitative Methode zur Bestimmung flüchtiger und gasförmiger siliciumorganischer Verbindungen. Mit 3 Textabbildungen . . . . . 327

**Gopala Rao, G.,** und **V. Narayana Rao,** Ascorbic Acid as a Reducing Agent in Quantitative Analysis. Part I. With 2 figures in the text . . . . . 338

**Banerjee, G.,** Determination of Thorium with β-Hydroxyamino-β-Phenyl Propionic Acid . . . . . 348

**Flaschka, H.,** und **R. Püschel,** Die komplexometrische Titration von Nickel neben Kobalt und einigen anderen Metallen . . . . . 354

---

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz.

# Colorimetrische Chromatbestimmung mit Ortho-Aminophenyl-Dithiocarbaminsäure.

Von
E. Gagliardi und W. Haas.

Mit 4 Textabbildungen.

*(Eingegangen am 16. Mai 1955.)*

Wie schon in einer vorhergehenden Arbeit erwähnt wurde[1], bildet o-Aminophenyl-dithiocarbaminsäure mit größeren Mengen Chromat-Ion eine intensiv rot gefärbte Verbindung, während mit sehr geringen Chromatmengen eine orangegelbe Färbung entsteht. Auch diese ist von genügend großer Intensität, um eine colorimetrische Auswertung zu ermöglichen. Das Verfahren wird im Folgenden beschrieben.

Zu den Versuchen wurde eine Standardlösung von Kaliumchromat verwendet, die in 1 ml 10 $\mu$g Chrom enthielt. Eine etwa erforderliche Oxydation von Chrom (III) zu Chrom (VI) wird wohl am zweckmäßigsten nach W. Oelschlaeger[2] mit Ammoniumpersulfat in alkalischer Lösung durchgeführt.

*Herstellung des Reagenses.* Man löst molare Mengen o-Phenylendiamin und Schwefelkohlenstoff in Alkoholäther (1:1), leitet unter Kühlung Ammoniakgas ein und saugt nach 15 min das dann vollständig ausgefallene Salz ab. Nach Waschen mit Alkohol und anschließend mit Äther ist das Reagens gebrauchsfertig. Das Ammoniumsalz ist fast rein weiß und in Wasser sehr leicht und ohne Eigenextinktion löslich. Zur colorimetrischen Bestimmung kann daher reines Wasser als Vergleichsflüssigkeit verwendet werden.

Es wurde eine Farblösung hergestellt, die in 100 ml folgende Bestandteile enthielt: 50 ml 0,05%ige Reagenslösung in Wasser, 35 ml Wasser, 5 ml n Salzsäure, 10 ml Chromatlösung mit 100 $\mu$g Chrom.

Diese Lösung war also an Salzsäure 0,05 normal, an Reagens 0,025%ig, sie enthielt 1 $\mu$g Chrom je ml.

*Tabelle 1.*

| Wellenlänge mμ | Extinktion | Wellenlänge mμ | Extinktion |
|---|---|---|---|
| 400 | 0,098 | 480 | 0,350 |
| 425 | 0,192 | 485 | 0,340 |
| 450 | 0,299 | 490 | 0,320 |
| 460 | 0,320 | 500 | 0,205 |
| 470 | 0,336 | 520 | 0,060 |
| 475 | 0,345 | | |

Die gelb gefärbte Lösung wurde in einem Beckman-Quarzspektrophotometer unter Verwendung der 2 cm-Zelle gemessen. Die Zahlenergebnisse sind in Tab. 1 wiedergegeben und in Abb. 1 (S. 322) graphisch dargestellt.

Die Lösung besitzt also eine maximale Extinktion bei 480 m$\mu$. Wenn ein geeignetes Spektrophotometer zur Verfügung steht, wird man bei dieser Wellenlänge messen. Wir arbeiteten bei den colorimetrischen Bestimmungen mit einem lichtelektrischen Colorimeter nach Dr. B. Lange unter Verwendung des blaugrünen Filters. Man mißt dabei allerdings nicht im Bereich des Absorptionsmaximums, erhält aber trotz dieses Nachteiles und der Verwendung von nicht monochromatischem Licht wegen der großen Empfindlichkeit der Farbreaktion gute Meßwerte.

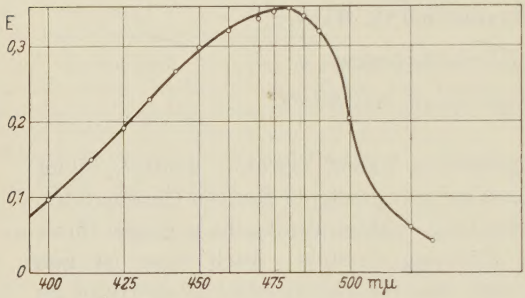



Abb. 1. Extinktionskurve des Chromatkomplexes mit o-Aminophenyl-dithiocarbaminsäure.

### Abhängigkeit der Extinktion von der Säurekonzentration.

Wie in Vorversuchen festgestellt werden konnte, ist die Farbbildung von der in der Lösung herrschenden Konzentration an Mineralsäure nicht unbeträchtlich abhängig. Durch Erhöhung der Säurekonzentration wird die Farbbildung geschwächt. In den nachstehend beschriebenen Versuchen wurde der Säureeinfluß genauer untersucht.

*Salzsäure.* Zur Extinktionsmessung wurden Lösungen mit folgenden Konzentrationen an Reagens, Salzsäure und Chromat hergestellt und im lichtelektrischen Lange-Colorimeter unter Verwendung der 100 ml-Küvette gemessen: 50 ml einer 0,05%igen Reagenslösung wurden mit verdünnter Salzsäure und mit Chromatlösung versetzt, so daß immer gleiche Konzentration an Chrom, und zwar 1$\mu$ Cr je ml, und eine gleichmäßig ansteigende Normalität an Salzsäure vorlagen. Das Gesamtvolumen der zur Messung gelangenden Lösungen betrug stets 100 ml.

*Tabelle 2.*

Chromat: 1 $\mu$g Cr/ml. Salzsäure: 0,00—4,00 n. Volumen: 100 ml.

| Salzsäure Normalität | Absorption % | Extinktion | Salzsäure Normalität | Absorption % | Extinktion |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,00 | 1,3 | 0,006 | 0,10 | 30,5 | 0,158 |
| 0,01 | 29,5 | 0,152 | 0,20 | 27,0 | 0,143 |
| 0,02 | 31,5 | 0,164 | 0,30 | 24,0 | 0,119 |
| 0,03 | 32,5 | 0,171 | 0,40 | 22,5 | 0,110 |
| 0,04 | 32,5 | 0,171 | 0,60 | 18,6 | 0,090 |
| 0,05 | 32,5 | 0,171 | 0,84 | 15,6 | 0,074 |
| 0,06 | 32,5 | 0,171 | 1,20 | 13,5 | 0,063 |
| 0,07 | 32,5 | 0,171 | 2,40 | 9,9 | 0,045 |
| 0,08 | 31,8 | 0,166 | 3,60 | 7,4 | 0,033 |
| 0,09 | 31,0 | 0,161 | 4,80 | 5,5 | 0,024 |

Die erhaltenen Extinktionswerte sind in Tab. 2 zusammengestellt. Abb. 2 und 2a enthalten graphische Darstellungen der Versuchsergebnisse. Wie aus der Tabelle und aus den Abbildungen ersichtlich ist, erreicht die Extinktion in dem Konzentrationsbereich 0,03 bis 0,07 n Salzsäure ein Maximum und bleibt innerhalb dieses Bereiches angenähert konstant.

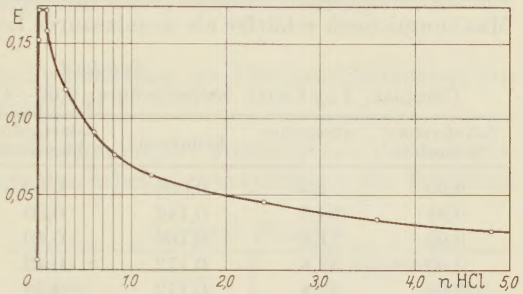



Abb. 2.

*Schwefelsäure.* Mit Schwefelsäure erhält man eine ähnliche Kurve wie in salzsauren Lösungen. Es erfolgt zunächst ein äußerst rascher Anstieg der Extinktion, dann kommt ein Bereich mit konstanter Extinktion, und anschließend ein Extinktionsabfall, der hier etwas schwächer ist als in salzsaurem Milieu. Die Versuche wurden mit den gleichen Konzentrationen an Reagens, Säure und Chrom ausgeführt wie die Messungen in salzsaurer Lösung. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 3 wiedergegeben.

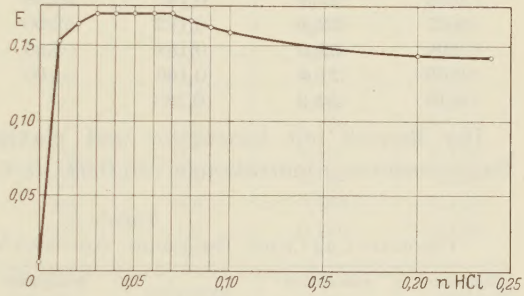



Abb. 2a.

Abb. 2 und 2a. Einfluß der Salzsäurekonzentration auf die Extinktion.

*Tabelle 3.*

Chromat: 1 $\mu$g Cr/ml. Schwefelsäure: 0,00—4,00 n. Volumen: 100 ml.

| Schwefelsäure Normalität | Absorption % | Extinktion | Schwefelsäure Normalität | Absorption % | Extinktion |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,00 | 1,3 | 0,006 | 0,10 | 29,7 | 0,153 |
| 0,01 | 4,7 | 0,021 | 0,20 | 27,5 | 0,140 |
| 0,02 | 31,0 | 0,161 | 0,30 | 26,5 | 0,134 |
| 0,03 | 31,2 | 0,162 | 0,40 | 25,5 | 0,128 |
| 0,04 | 31,5 | 0,164 | 0,50 | 25,0 | 0,125 |
| 0,05 | 31,5 | 0,164 | 0,70 | 24,5 | 0,122 |
| 0,06 | 31,5 | 0,164 | 1,00 | 24,0 | 0,119 |
| 0,07 | 31,5 | 0,164 | 2,00 | 22,7 | 0,112 |
| 0,08 | 31,0 | 0,161 | 3,00 | 21,6 | 0,106 |
| 0,09 | 30,7 | 0,159 | 4,00 | 20,3 | 0,098 |

Der Bereich mit konstanter und zugleich auch größter Absorption erstreckt sich hier von 0,02—0,08 n Schwefelsäure.

*Salpetersäure.* Die Messungen in salpetersauren Lösungen (Tab. 4) liefern dieselbe charakteristische Kurve wie die Messungen in $H_2SO_4$- oder HCl-Lösung, doch ist der Extinktionsabfall nach Überschreiten des Maximums noch schärfer als in salzsaurer Lösung.

*Tabelle 4.*
Chromat: 1 $\mu$g Cr/ml. Salpetersäure: 0,00—4,00 n. Volumen: 100 ml.

| Salpetersäure Normalität | Absorption % | Extinktion | Salpetersäure Normalität | Absorption % | Extinktion |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,00 | 1,3 | 0,006 | 0,20 | 26,5 | 0,134 |
| 0,01 | 28,5 | 0,146 | 0,30 | 23,5 | 0,116 |
| 0,02 | 31,8 | 0,166 | 0,40 | 20,5 | 0,100 |
| 0,03 | 32,8 | 0,172 | 0,42 | 20,3 | 0,099 |
| 0,04 | 32,8 | 0,172 | 0,56 | 18,5 | 0,089 |
| 0,05 | 32,8 | 0,172 | 0,84 | 14,0 | 0,066 |
| 0,06 | 32,8 | 0,172 | 0,98 | 13,0 | 0,060 |
| 0,07 | 32,8 | 0,172 | 2,00 | 5,7 | 0,026 |
| 0,08 | 32,0 | 0,168 | 3,00 | 3,5 | 0,016 |
| 0,09 | 31,6 | 0,166 | 4,00 | 3,0 | 0,013 |
| 0,10 | 31,3 | 0,163 | | | |

Der Bereich mit konstanter und maximaler Extinktion liegt bei Salpetersäurekonzentrationen von 0,03—0,07 n.

*Tabelle 5.*
Chromat: 1 $\mu$g Cr/ml. Essigsäure: 0,0—40,0 Vol%. Volumen: 100 ml.

| Essigsäure Vol% | Absorption % | Extinktion | Essigsäure Vol % | Absorption % | Extinktion |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,5 | 16,5 | 0,078 | 7,0 | 22,0 | 0,108 |
| 1,0 | 23,5 | 0,116 | 8,0 | 21,8 | 0,101 |
| 2,0 | 27,0 | 0,136 | 9,0 | 19,6 | 0,095 |
| 3,0 | 26,0 | 0,131 | 10,0 | 18,5 | 0,089 |
| 4,0 | 25,0 | 0,125 | 20,0 | 9,0 | 0,041 |
| 5,0 | 24,0 | 0,119 | 30,0 | 5,0 | 0,022 |
| 6,0 | 23,0 | 0,114 | 40,0 | 2,5 | 0,011 |

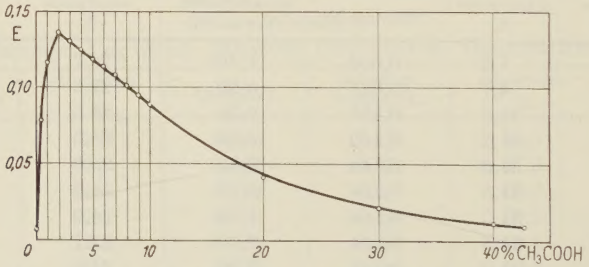


Abb. 3. Extinktionsverlauf in essigsaurer Lösung.

*Essigsäure.* In essigsaurer Lösung wird ein anderes Kurvenbild erhalten; die maximale Extinktion ist kleiner als in mineralsauren Lösungen,

es konnte auch kein konstanter Extinktionsbereich festgestellt werden. Die Extinktion steigt sehr rasch an, erreicht in einer an Essigsäure 2%igen Lösung ein Maximum, um sofort wieder, allerdings langsamer, abzufallen (Tab. 5, Abb. 3).

Essigsäure ist also für die Freimachung der Dithiocarbaminsäure aus deren Ammoniumsalz nicht geeignet.

Für die colorimetrischen Bestimmungen kommen nur die mineralsauren Lösungen in Betracht. Man arbeitet zweckmäßig in den Bereichen konstanter Extinktion, nämlich in Lösungen, die 0,02—0,07 n an Mineralsäure sind. Man kommt in diesen Aciditätsbereich, wenn man 50 ml Reagenslösung mit ungefähr 5 ml einer annähernd einnormalen Mineralsäure versetzt, die zu untersuchende Chromatlösung zugibt und mit Wasser auf 100 ml auffüllt.

Tabelle 6. *Eichkurve.*

| Chromatlösung ml | Chrom µg/ml | Extinktion gefunden | Extinktion der ausgl. Geraden |
|---|---|---|---|
| 1,0 | 0,1 | 0,022 | 0,023 |
| 2,0 | 0,2 | 0,036 | 0,040 |
| 3,0 | 0,3 | 0,059 | 0,059 |
| 4,0 | 0,4 | 0,077 | 0,076 |
| 5,0 | 0,5 | 0,095 | 0,094 |
| 6,0 | 0,6 | 0,110 | 0,110 |
| 7,0 | 0,7 | 0,127 | 0,128 |
| 8,0 | 0,8 | 0,149 | 0,150 |
| 9,0 | 0,9 | 0,164 | 0,165 |
| 10,0 | 1,0 | 0,180 | 0,182 |

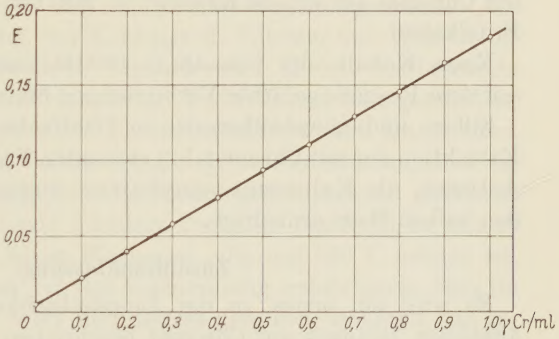



Abb. 4. Eichkurve für die Chromatbestimmung.

*Aufstellung der Eichkurve.*

Zur Aufstellung der Eichkurve wurden jeweils 50 ml der 0,05%igen Reagenslösung mit so viel Wasser versetzt, daß sich nach Zugabe von Säure und Chromatlösung ein Gesamtvolumen von 100 ml ergab. Dann fügte man 5 ml n Salzsäure und 1,0—10,0 ml Standardchromatlösung zu. Die Standardchromatlösung enthielt je ml 10 µg Chrom. Dieser Gehalt war durch mehrfache gravimetrische Bestimmungen gesichert.

Die erhaltenen Extinkswerte sind in Tab. 6 zusammengestellt und in Abb. 4 eingezeichnet. Die Tabelle enthält auch die Extinktionswerte für die ausgleichende Gerade.

Man erkennt, daß die Eichkurve nur sehr wenig von einer ideellen Geraden abweicht. Die Differenzen sind nicht größer als die unvermeidlichen Meßfehler.

### Einfluß der Alkalisalze auf die Extinktion.

Für die folgenden Messungen wurden jeweils 50 ml 0,05%ige Reagenslösung mit 35 ml Wasser und 5 ml n Salzsäure versetzt. Hierauf fügte man 0,5—4,0 g Alkalisalz und 10 ml der Chromatlösung zu und las die Extinktion im Lange-Colorimeter ab.

*Natrium-, Ammonium- oder Kaliumchlorid* verändern in einer Menge von 2,0 g die Extinktion nicht, in einer Menge von 4,0 g bewirken sie eine um 2% erhöhte Extinktion. — Bis zu 2,0 g *Natriumsulfat* sind auf die Extinktion ohne Einfluß. 2,0 g *Kalium-* bzw. *Ammoniumsulfat* erhöhen sie dagegen um ungefähr 1%. — Ebenso wird durch 2,0 g *Natrium-Kalium-* bzw. *Ammoniumnitrat* die Extinktion um 1% erhöht. Je 1 g eines der Nitrate läßt die Extinktion jedoch unverändert. — 0,5 g *Kaliumnatriumtartrat* bewirkt eine Erniedrigung der Extinktion um 4%. Mit steigendem Salzgehalt wird die Extinktion noch weiter erniedrigt. — 1—4 g *Weinsäure*/100 ml Lösung verursachen je g eine konstante Erniedrigung der Extinktion um 2,5%. Umgekehrt wird die Extinktion durch *Phosphorsäure* um 5% erhöht, wenn 1 ml konz. Phosphorsäure in 100 ml Lösung enthalten ist.

### Einfluß von Schwermetallsalzen.

Folgende Metall-Ionen, die gegenüber Chrom in bis zu 1000fachem Überschuß vorhanden sein können, haben auf die Farbstoffentwicklung mit Chromat-Ion keinen Einfluß: Ni, Mn, Cu, Pb, Zn, Cd, U, Mo, Ti und Erdalkalien.

Eisen, Kobalt oder Vanadin in 1000fachem Überschuß stören, da sie mit dem Reagens gefärbte Verbindungen bilden.

Silber- und Quecksilbersalze in 1000fachem Überschuß erhöhen die Extinktion der mit Chromat-Ion erzeugten Färbung um 2—8%, während Antimon, als Kaliumantimonyltartrat zugegeben, die Extinktion auf den halben Wert erniedrigt.

### Zusammenfassung.

Es wird ein neues, in der Empfindlichkeit dem Diphenylcarbazid ähnliches Reagens auf Chromat beschrieben. Die mit dem Colorimeter nach Dr. B. Lange erreichbare Empfindlichkeit beträgt 0,1 $\mu$g Cr/ml. Die Farbintensität der orangegelben Lösung gehorcht in einem Bereich von 0,1—1,0 $\mu$g Chrom/ml dem Lambert-Beerschen Gesetz. Der Einfluß von verschiedenen Säuren und Salzen auf die Reaktion wurde untersucht.

### Literatur.

[1] Gagliardi, E., u. W. Haas, Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 506. — [2] Oelschläger, W.: diese Z. **145**, 81 (1955).

Dr. E. Gagliardi, Institut für anorg. und analyt. Chemie der Universität, Graz, Universitätsplatz 1 (Österreich).

Aus dem Institut für Siliciumchemie der Universität Marburg.

# Eine quantitative Methode zur Bestimmung flüchtiger und gasförmiger siliciumorganischer Verbindungen.

Von

H. Kautsky, G. Fritz, H. P. Siebel und D. Siebel.

Mit 3 Textabbildungen.

*(Eingegangen am 1. Juni 1955.)*

## I. Einleitung.

Die ersten Angaben über die Bestimmung von C und H in siliciumorganischen Verbindungen nach Art der organischen Elementaranalyse gehen auf Bygdén[1] zurück. Die Anwendung eines Platinkalalysators zur Durchführung der Verbrennung, wie von Dennstedt[3] zur Analyse rein organischer Substanzen vorgeschlagen, ermöglichte Bygdén eine genauere Bestimmung der C- und H-Werte in siliciumorganischen Verbindungen. In neuerer Zeit haben Rochow u. Giliam[6] im Anschluß an die Untersuchungen von Bygdén eine Analysenmethode ausgearbeitet, die die gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff, Silicium und Wasserstoff in polymeren Siliconen gestattet. Danach wird die zu bestimmende Substanz in einem Platinschiffchen in ein Verbrennungsrohr geschoben, in dem sich ein auf 850° C erhitzter Platinkontakt befindet. Durch einen zweiten Ofen, der über das Verbrennungsrohr zu schieben ist, wird die Substanzprobe langsam auf ihre Verbrennungstemperatur gebracht. Ihre Dämpfe und sich bildende flüchtige Produkte passieren im Sauerstoffstrom eine Rolle aus feiner Platingaze, die auf 850° C erhitzt ist. An dieser scheidet sich das bei der Verbrennung entstehende $SiO_2$ im Verbrennungsrohr ab und wird mit diesem gewogen, während das gebildete $H_2O$ und $CO_2$ wie in der organischen Mikroanalyse zur Bestimmung kommen.

Zur Durchführung von Untersuchungen an flüchtigen und sauerstoffempfindlichen siliciumorganischen Verbindungen benötigt man eine Analysenmethode, die möglichst in einem Arbeitsgang in relativ kurzer Zeit die Bestimmung der Bestandteile der Verbindung gestattet. Das von Rochow[6] angegebene Verfahren ist für hochpolymere Substanzen ausgearbeitet. Es läßt sich für niedrigsiedende Verbindungen nicht verwenden, da diese beim Einbringen in das Verbrennungsrohr verpuffen und dadurch die quantitative Bestimmung unmöglich machen.

Auch für gasförmige, sauerstoffempfindliche siliciumorganische Substanzen ist die Rochowsche Methode nicht anwendbar. Zur Bestimmung gasförmiger, rein organischer Verbindungen werden diese im allgemeinen in einer Falle ausgefroren und gewogen. Um die Verbrennung durchzuführen, wird die Falle vor dem Verbrennungsrohr in den Sauerstoffstrom eingeschaltet und die Substanz vom Sauerstoff in das Verbrennungsrohr mitgenommen, wie dies zuerst von Diels u. Wolf[4] angegeben wurde. Die sauerstoffempfindlichen Siliciumverbindungen würden nach dieser Methodik bereits in der Falle und auf dem Weg zum Verbrennungsrohr oxydiert werden, dadurch ihre Flüchtigkeit einbüßen und nie vollständig zur Verbrennung gelangen.

Die im folgenden angegebene Methode überwindet die eben geschilderten Schwierigkeiten und ermöglicht so die Bestimmung leichtflüchtiger und gasförmiger, sauerstoffempfindlicher siliciumorganischer Verbindungen.

## II. Prinzip der Methode.

Die Methode schließt an die von Rochow[6] mitgeteilten Untersuchungen an. Die Verbrennung erfolgt am Platinkontakt und die Bestimmung von Silicium, Kohlenstoff, Wasserstoff und Halogen ist in einem Arbeitsgang möglich. Mittels eines Stickstoffstroms wird die flüchtige Substanz in das Verbrennungsrohr geführt. Erst hier im Verbrennungsraum erfolgt die Vermischung mit Sauerstoff, so daß am Platinkontakt die Verbrennung erfolgen kann. Die Verbrennungsprodukte sind $SiO_2$, $CO_2$, $H_2O$. Siliciumdioxyd bleibt im Verbrennungsrohr und wird mit diesem gewogen. $H_2O$ und $CO_2$ werden wie bei der organischen Elementaranalyse absorbiert. Die Bestimmung des Halogens stützt sich auf die Angaben von Dennstedt[3]. Er hat für organische, halogenhaltige Substanzen eine Methode angegeben, die bei gleichzeitiger Ermittlung des Kohlenstoff- und Wasserstoffwertes die quantitative Bestimmung des Halogens ermöglicht. Danach erfolgt die Verbrennung der Substanz wie normal am Platinkontakt. Hinter dem Platinkontakt im Verbrennungsrohr findet sich ein Schiffchen mit pulverförmigem Silber, das bei erhöhter Temperatur das Halogen quantitativ als Silberhalogenid bindet. Aus der Gewichtszunahme der Schiffchens ergibt sich direkt der Halogengehalt der Verbindung. Um diese Methode für die Bestimmung von Halogen in siliciumorganischen Substanzen verwenden zu können, muß man das Schiffchen mit feinverteiltem Silber in einem besonderen Quarzrohr hinter dem eigentlichen Verbrennungsrohr anbringen, dieses Halogenabsorptionsrohr während der Verbrennung mittels eines elektrischen Ofens auf 550—600° C erhitzen und anschließend zur Wägung bringen. An dieses Halogenabsorptionsrohr schließen sich die Absorptionsröhrchen für $H_2O$ und $CO_2$ an.

### *A. Anordnung zur Verbrennung verdampfbarer siliciumorganischer Verbindungen.*

Bei unseren Untersuchungen hat sich die in der Abb. 1 wiedergegebene Anordnung von Verbrennungsrohr *A* und Verdampfungsrohr *B* bewährt. Beide Rohre bestehen aus Quarzglas. Sie sind durch einen Langschliff *C* verbunden, der so gut eingeschliffen sein muß, daß er auch ungefettet gasdicht ist. Um die flüchtige Substanz im Stickstoffstrom bis in die Verbrennungszone führen zu können, ist in das Quarzrohr *B* der Quarzteil *D* eingeschoben und mit einem Gummiring gasdicht gegen *B* verschlossen. Der Teil *D* dient zur Aufnahme der Substanz in einem Wägegefäß *E* (Schiffchen oder Rohrchen, Abb. 2a, S. 330). Der zur Verbrennung benötigte Sauerstoff wird durch den seitlichen Ansatz *F* an *B* eingeleitet. Das Verdampfungsrohr *B* befindet sich in einem elektrischen Ofen *H*, so daß die in *E* vorhandene Substanz

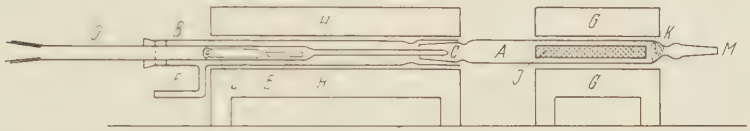



Abb. 1. Verdampfungseinrichtung *B*, *D* und Verbrennungsrohr *A* zur Verbrennung sauerstoffempfindlicher, flüchtiger siliciumorganischer Verbindungen.

Verdampfungsrohr *D*: Länge ohne Spitze 240 mm, ∅ 12 mm, Länge der Spitze 110 mm, ∅ 2 mm.
Außenrohr *B*: Länge mit Schliff 240 mm, ∅ 16 mm, Länge des Schliffes 30 mm. Seitliches Ansatzrohr *F* ist 35 mm vom Rohrende entfernt.
Verbrennungsrohr *A*: Länge mit Schnabel und Schliff 240 mm, ∅ 16 mm, Länge beider Schliffe je 30 mm, Länge des Schnabels mit Schliff 50 mm, ∅ 5 mm.

verdampft werden kann und von dem durch *D* streichenden Stickstoffstrom in das Verbrennungsrohr *A* transportiert wird. Beim Zusammentreffen der verdampfenden Substanz mit dem Sauerstoff erfolgt bei genügend hoher Temperatur die Verbrennung. Es muß aber strengstens vermieden werden, daß sich an den Rohren *B* oder *D* Siliciumdioxyd abscheidet, da zur Bestimmung des Siliciums nur Rohr *A* gewogen werden kann. Um dies zu erreichen ist Rohr *D* am Ende *C* verjüngt, so daß infolge des verringerten Querschnittes der mit Substanz beladene Gasstrom mit einer erhöhten Geschwindigkeit in die Verbrennungszone eintritt. Eine innige Vermischung dieses Gasstromes mit dem Sauerstoff wird aber erst in einiger Entfernung vom Verdampfungsrohr stattfinden. Die Temperatur an der Einmündungsstelle *C* darf nicht zu hoch sein. Dieses wird durch einen hinreichenden Abstand der Spitze *C* des Verdampfungsrohres von dem Verbrennungsofen *G* erreicht. Der Abstand darf aber nicht so gewählt sein, daß das Rohr *D* innerhalb *B* mündet; sondern es muß so angeordnet sein, daß *D* etwas in das Verbrennungsrohr *A* hineinreicht. Beim Eintesten unserer Anordnung hat sich ergeben, daß *D* 25 mm in *A* hineinreichen muß, während der Abstand zum Verbrennungsofen *G* 70 mm beträgt.

Das Verbrennungsrohr *A* enthält als Platinkontakt *J* eine feinmaschige Platinnetzrolle (3600 Maschen $cm^2$ und 2,5 g Gewicht). Im Schnabel des Verbrennungsrohres befindet sich ein Quarzwollstopfen *K*, der ein Heraustragen von $SiO_2$ aus dem Verbrennungsrohr durch den Gasstrom vermeidet.

Zur Erzielung einer richtig verlaufenden Verbrennung ist besonders auf die Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoff- und Sauerstoffstromes sowie auf die Temperatur des Verdampfungsofens zu achten. Die Sauerstoffkonzentration muß zu jeder Zeit im Verbrennungsrohr groß genug sein, um eine vollständige Verbrennung zu gewährleisten. Die zugeführte Substanzmenge darf nicht zu groß sein, da sonst Verpuffungen im Verbrennungsrohr auftreten und die Analyse dadurch

unbrauchbar wird. Die Beladung des Stickstoffstromes mit Substanz wird dadurch erzielt, daß diese im Verdampfungsofen auf eine Temperatur gebracht wird, bei der sie einen merklichen Dampfdruck besitzt. Die Ermittlung der zur Analyse erforderlichen Verdampfungstemperatur kann durch eine Voranalyse bestimmt werden, indem man den Verdampfungsofen langsam erhitzt, bis sich der Beginn der Verbrennung durch Abscheiden von Wassertröpfchen im Ansatz des Wasserabsorptionsröhrchens zu erkennen gibt. Bei einer großen Zahl von Probeanalysen bei verschiedenen Substanzen haben wir gefunden, daß die für die angegebenen Strömungsverhältnisse (Abschnitt IV) richtige Verdampfungstemperatur 50 bis 100° C unterhalb der Siedetemperatur der betreffenden Substanz liegt. Der Dampfdruck der Substanz muß 100—200 Torr betragen.

Die Absorption der Verbrennungsgase erfolgt wie bei der organischen Elementaranalyse durch Magnesiumperchlorat für Wasser und durch Natronasbest für Kohlendioxyd. Das Nachspülen der Rohre darf nur mit einem der beiden Gase, mit Sauerstoff oder Stickstoff durchgeführt werden, da Schwankungen in dem Mischungsverhältnis schon merkliche Änderungen des Gewichtes der Röhrchen und damit Ungenauigkeiten der Analyse ergeben. Dies gilt ebenfalls für das Verbrennungsrohr, das zur Siliciumbestimmung gewogen wird. Man läßt es deshalb im Sauerstoffstrom erkalten und bringt es mit Schliffkappen verschlossen zur Wägung. Das gleiche gilt für das Halogenabsorptionsrohr $P_2$ der Abb. 3.

### *B. Anordnung zur Bestimmung gasförmiger Siliciumverbindungen.*

Verbindungen, die bei Zimmertemperatur einen Dampfdruck von etwa 200 Torr und mehr besitzen (normale Siedetemperatur von ungefähr 60° C und weniger), können in der unter II A beschriebenen Anordnung nicht erfolgreich verbrannt werden. Um auch die Verbrennung der leichtflüchtigen und gasförmigen siliciumorganischen Verbindungen zu ermöglichen, ist es notwendig, die Einwaage und die Zuführung der Substanz in die Verbrennungszone gegenüber der in II A dargelegten

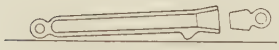


Abb. 2a. Wägeröhrchen, 56 mm lang, 3,5 mm ∅.

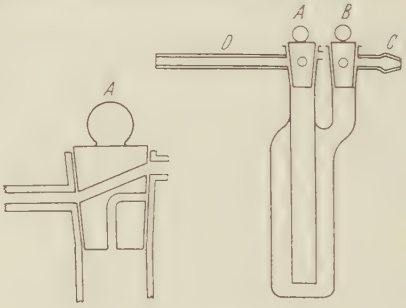



Abb. 2b. Wägegefäß.

Methode abzuändern. Zum Einwägen der Substanz bedient man sich statt des Wägeröhrchens (Abb. 2a) einer kleinen Falle als Wägegefäß (Abb. 2b), die durch 2 Schiffsche Hähne verschlossen ist, mit einem Schliff an das Rohr *D* in Abb. 1 angesetzt und somit in den Stickstoffstrom eingeschaltet werden kann. Zur Verbrennung wird die Substanz durch ein entsprechend eingestelltes Kühlbad im Wägegefäß so abgekühlt, daß ihr Dampfdruck etwa 100 Torr beträgt. Das Wägegefäß Abb. 2b ist mit dem Dreiwegehahn *A* versehen, damit man die in Teil *D* befindliche Luft mit Stickstoff verdrängen kann um dann erst durch Drehung des Hahnes den Weg für den Stickstoff in das Wägegefäß zu der zur Analyse kommenden Substanz freizugeben. Auf diese Weise wird eine vorzeitige Oxydation der im Wägegefäß befindlichen Substanz ausgeschlossen.

### III. Gesamtapparatur.

Die Gesamtapparatur ist in Abb. 3 wiedergegeben. Die Gase Sauerstoff und Stickstoff werden den beiden Stahlflaschen *A* ($O_2$) und *B* ($N_2$) entnommen. Es handelt sich um Sauerstoff und nachgereinigten Stickstoff ($O_2$-Gehalt 0,01 Vol %) (Hersteller: Ges. f. *Linde's* Eismaschinen). Von beiden Stahlflaschen führen Gasleitungen zu den PREGL-Druckreglern *C* und *D*, die mit halbkonzentrierter Schwefelsäure (1:1) gefüllt sind und in welchen der Überdruck der beiden Gase auf 45 mm Flüssigkeitssäule einreguliert wird. Das Katalysatorrohr *E* (20 mm ⌀) aus Quarzglas dient zur Reinigung des Sauerstoffes von brennbaren Verunreinigungen. Es ist mit etwa 70 g Kupferoxyd (Merck, „Zur Elementaranalyse") gefüllt und wird auf einer Länge von 150 mm durch einen elektrischen Ofen *F* von 250 W Leistung auf eine Temperatur von 700 bis 750° C erhitzt. *H* und *J* sind mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Blasenzähler. Die zur Befreiung der Gase von $H_2O$ und $CO_2$ dienenden U-Rohre *K* und *L* sind in den linken Schenkeln mit Magnesiumperchlorat, in den rechten mit Natronasbest und mit einer 2 cm dicken Schicht von Magnesiumperchlorat als Abschluß gefüllt. Am Anfang und Ende jeder Schicht befinden sich Quarzwollstopfen. Alle Hähne sind mit LEYBOLD-Vakuumfett gefettet. Für den Sauerstoff führt eine Glasverbindung vom Absorptionsrohr *L* zum seitlichen Ansatz *F* (s. Abb. 1) des Verdampfungsrohres. Der Stickstoff wird durch eine Glasspirale *M* vom Absorptions-U-Rohr *K* zum Verdampfungsrohr geführt, die mit diesem durch einen Schliff bei *N* verbunden ist. Die Glasspirale ermöglicht ein bequemes Öffnen der Apparatur zur Einführung des Wägeröhrchens. Bei der Verbrennung gasförmiger Verbindungen wird *M* durch das Wägegefäß Abb. 2b ersetzt. Verdampfungsrohr *N* und Verbrennungsrohr $P_1$ sind bereits oben erläutert (vgl. *D*, *B* und *A* in Abb. 1). Wird an das Verbrennungsrohr das Halogenabsorptions-

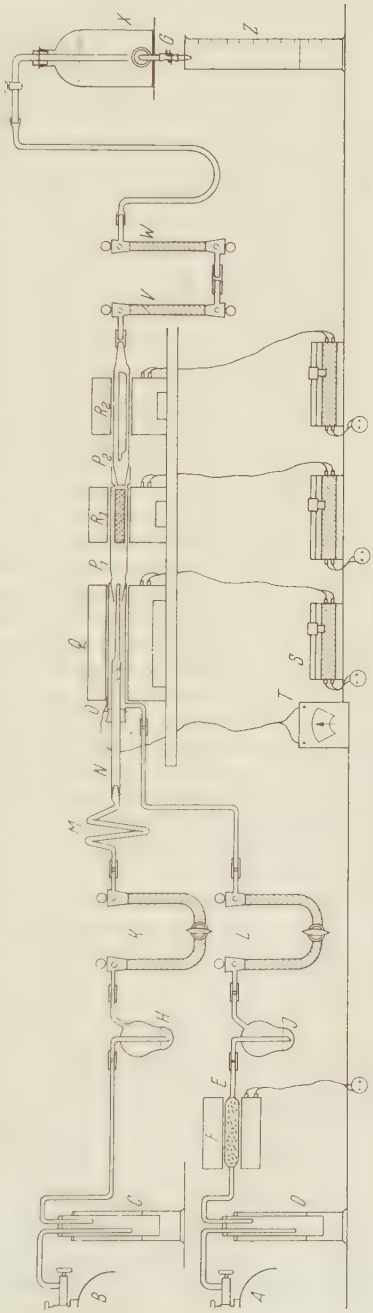


Abb. 3. Gesamtapparatur zur Durchführung der Halbmikroanalyse von luftempfindlichen siliciumorganischen Verbindungen.

rohr $P_2$ angeschlossen, so erhält das Verbrennungsrohr, wie aus der Abb. 3 zu erkennen ist, am Ende an Stelle des Schnabels von Abb. 1 eine Schliffhülse. Vor der Schliffhülse hat das Rohr eine Einschnürung bis auf 5 mm ⌀.

Die Öfen $Q$, $R_1$ und $R_2$ (Innendurchmesser 20 mm) stehen auf einer Stahlschiene und können gegeneinander verschoben werden. Der Verdampfungsofen $Q$ besitzt eine Leistung von 500 W bei einem Heizraum von 200 mm Länge, für den Verbrennungsofen $R_1$ sind die entsprechenden Werte 1 kW und 100 mm. Das sich anschließende Halogenabsorptionsrohr $P_2$ (16 mm ⌀) hat eine Länge von 190 mm mit Schliffen (145 mm ohne Schliffe). Es enthält zur Aufnahme von feinverteiltem Silber ein Schiffchen aus Quarzgut von 110 mm Länge, 10 mm Breite und 7 mm Höhe. Von den Absorptionsröhrchen $V$ und $W$ (Länge 160 mm, ⌀ 15 mm) ist $V$ mit Magnesiumperchlorat (Riedel-de Haën, Trockenmittel), $W$ im unteren Teil mit Natronasbest (Merck, „Zur Elementaranalyse"), darüber mit einer 20 mm langen Schicht von Magnesiumperchlorat gefüllt. An den Enden der Röhrchen befindet sich jeweils ein Quarzwollstopfen. Zwischen Röhrchen $W$ und der Mariotteschen Flasche $X$ ist ein Trockenrohr geschaltet (in Abb. 3 nicht wiedergegeben). Hinter Ofen $R_2$ befindet sich zum Schutz von Absorptionsröhrchen $V$ eine Asbestscheibe.

## IV. Arbeitsvorschrift zur Durchführung einer Analyse.

Der Katalysatorofen $F$, der Verbrennungsofen $R_1$ und der Ofen $R_2$ über dem Halogenabsorptionsrohr befinden sich auf den vorgeschriebenen Temperaturen. Der Sauerstoffstrom aus $A$ wird so eingestellt, daß im Druckregler $D$ etwa alle 10 sec eine Blase durch Überdruck entweicht. Die Hähne an dem Absorptionsrohr $L$ und an den Absorptionsröhrchen $V$ und $W$ sowie an der Mariotteschen Flasche $X$ werden geöffnet. Mit Hilfe des Quetschhahnes $G$ stellt man einen Sauerstoffstrom von 25 ml/min ein und läßt 250 ml Sauerstoff durch die Apparatur strömen. Nun schließt man die Hähne an $V$ und $W$, ebenso $G$. $V$ und $W$ werden aus der Apparatur gelöst und auf ein Tragegestell gelegt. Danach nimmt man das Halogenabsorptionsrohr $P_2$ und das Verbrennungsrohr $P_1$ aus den Öfen und bringt sie mit einem Schliff an eine Sauerstoffleitung, so daß sie im reinem Sauerstoff erkalten können. Während dieser Zeit öffnet man die Stickstoffflasche $B$ und die Hähne am Absorptionsrohr $K$, damit dauernd ein schwacher Gasstrom durch die offene Apparatur strömt und keine Luft eindringen kann. Die Röhrchen $V$ und $W$ werden mit einem Wildlederläppchen abgerieben. Es ist zweckmäßig zwischen dem Wischen der beiden Röhrchen eine Wartezeit von 3 min einzulegen, damit man bei der Wägung, die genau 15 min nach dem Wischen erfolgen soll, zeitlich keine Schwierigkeiten hat. Das Verbrennungsrohr $P_1$ wird 15 min nach dem Herausnehmen aus dem Verbrennungsofen mit 2 Schliffen verschlossen. Entsprechend verfährt man mit dem Halogenabsorptionsrohr $P_2$. Die Rohre werden zunächst mit einem feuchten Leinenlappen abgewischt. Dann erfolgt das Abreiben mit einem Wildlederläppchen wie bei den Absorptionsröhrchen. 10 min später werden die Rohre vorläufig und nach insgesamt 15 min endgültig gewogen. Während der eintretenden Pausen zwischen dem Wägen der Rohre wird die Substanz für die Analyse eingewogen. Die Einwaage soll möglichst zwischen 30 und 40 mg liegen. Bei Einwaagen sauerstoffempfindlicher Substanzen in das Wägeröhrchen wird folgendermaßen verfahren: Das geöffnete Wägeröhrchen Abb. 2a wird durch eine kleine Haltevorrichtung in einem schmalen hohen Becherglas senkrecht aufgestellt. Die Luft wird aus dem Becherglas durch Einleitung eines schnellen Stickstoffstromes ferngehalten. Das Becherglas bedeckt man mit einem Uhrglas, das zum Zwecke des Einpipettierens mit einem Loch versehen ist. Die Substanz wird aus dem Vorratsgefäß mit Hilfe einer mit Stickstoff gefüllten Pipette (Capillare) durch das Loch im Uhrglas in das Wägeröhrchen gefüllt. Diese Art des Umfüllens ist für die in Frage kommenden Verbindungen ausreichend.

Bevor man das Röhrchen aus dem Becherglas entfernt, wird es mit einem Schliffstopfen fest verschlossen. Nun entfernt man die Verschlußschliffe am Rohr $P_1$ und $P_2$ und setzt die Rohre wieder in die Apparatur ein. 5 min lang läßt man durch die Rohre den Sauerstoff- und Stickstoffstrom durchströmen, dann bringt man die Asbestscheibe und die Absorptionsröhrchen $V$ und $W$ an ihre Stelle, öffnet alle Hähne und stellt die Blasenfrequenz für den Sauerstoff- und Stickstoffstrom an $H$ und $J$ so ein, daß 15 ml Sauerstoff und 10 ml Stickstoff je min strömen. Jetzt schließt man den Eingangshahn am Absorptionsröhrchen $V$. Danach darf weder durch die beiden Blasenzähler $H$ und $J$ noch durch die Mariottesche Flasche $X$ Gas perlen, wenn die Apparatur hinreichend dicht ist. Trifft dies zu, so wird ein Hahn des Absorptions-U-Rohres $L$ geschlossen und der Schliff zwischen der Glasrohrspirale $M$ und dem Quarzteil $N$ geöffnet. Das Wägeröhrchen wird mit Hilfe eines Platinhakens in das Verbrennungsrohr bei $N$ so eingeschoben, daß seine Öffnung gegen den Stickstoffstrom zeigt. Der Schliff am Wägeröhrchen wird vor dem Einschieben etwas gelockert und mit dem Platinhaken abgezogen, wenn sich das Röhrchen an Ort und Stelle befindet. Der Schliffstöpsel verbleibt im Verdampfungsrohr. Hinter das Wägerohrchen schiebt man einen Glasstab (Abb. 1) ein, der fast das ganze Verdampfungsrohr ausfüllt, dadurch die Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffstromes an dieser Stelle erhöht und damit Fehler durch Rückdiffusion der Substanz im Verdampfungsrohr vermeidet. Um das Einführen des Wägeröhrchens zu erleichtern, kann man den Ofen $Q$ vorübergehend etwas nach rechts schieben. Nachdem nun die Glasspirale $M$ wieder mit dem Verdampfungsrohr verbunden ist, werden die Hahne an dem Wasserabsorptionsrohr $V$ sowie am Absorptions-U-Rohr $L$ geöffnet. Die Blasenfrequenz an beiden Blasenzählern $H$ und $J$ wird noch einmal überprüft, worauf die Verbrennung beginnen kann. Die Substanz wird mit Hilfe des Ofens $Q$ verdampft, der durch Widerstand $S$ geregelt werden kann und dessen Temperatur durch Thermoelement $T$ gemessen wird. Den Beginn der Verbrennung erkennt man am Auftreten eines ersten Hauches von Wasserabscheidung am Ansatz des Wasserabsorptionsrohrchens $V$. Man läßt die Verbrennung solange laufen, bis die letzten Wassertropfchen im Ansatz des Wasserabsorptionsröhrchens $V$ verschwunden sind. Dann steigert man die Temperatur des Ofens $Q$ um 50° C. Während dieser Temperatursteigerung verschiebt man den Verbrennungsofen $R_1$ auf der Schiene langsam bis gegen den Verdampfungsofen $Q$ und wieder zurück, so daß das gesamte Verbrennungsrohr überstrichen wird. Nun wird der Stickstoffstrom am Absorptions-U-Rohr $K$ abgestellt. Man läßt noch weitere 250 ml Sauerstoff zum Nachspülen durch die Apparatur stromen und verfährt dann beim Wägen wie am Anfang dieses Abschnitts beim Leerversuch geschildert wurde. Aus den gefundenen Gewichtsdifferenzen und der Einwaage errechnet sich wie üblich der Prozentgehalt der analysierten Substanz an Silicium, Kohlenstoff, Wasserstoff und Halogen. Beim Fehlen anderer Elemente gibt die Differenz gegen 100 den Sauerstoffgehalt der Verbindung an.

Bei Analysen mit Einwaagen von 30–40 mg soll einschließlich dem Nachspülvolumen von 250 ml eine Wassermenge von 1000–1250 ml im Meßzylinder $Z$ aufgefangen werden. Die Dauer einer Verbrennung beträgt 40—50 min. Vor jeder Analyse muß man sich durch eine Blindbestimmung von dem ordnungsgemäßen Zustand der Apparatur (Konstanz der Rohre usw.) überzeugen.

Bei der Analyse gasförmiger Substanzen sind die in Abschnitt II B geschilderten Änderungen notwendig. Man bringt das mit der Analysensubstanz gefüllte Wägegefäß (Abb. 2b) an die Stelle der Spirale $M$, kühlt das Wägegefäß mit flüssiger Luft und spült seine Zuleitungen wie vorher angegeben mit Stickstoff. Dann stellt man den Hahn $A$ am Wägegefäß so um, daß Stickstoff in die Falle strömt bis normaler Druck hergestellt ist. Nun wird der zweite Hahn des Wägegefäßes geöffnet, und man

läßt bei Kühlung mit flüssiger Luft etwas Stickstoff durch das Wägegefäß strömen, damit auch die in dem Schliff am Wägegefäß vorhandene Luft herausgespült wird. Danach ersetzt man die flüssige Luft durch ein Bad von der zur Analyse benötigten Verdampfungstemperatur und führt die Verbrennung nun bei einem Stickstoffstrom von 6 ml/min in der vorher geschilderten Weise fort.

Zur Einwaage der leichtflüchtigen Substanz in das Wägegefäß wird dieses zunächst mit einer Quecksilberdiffusionspumpe evakuiert und gewogen. Dann wird es mit dem Schliff *C* (Abb. 2b, S. 330) an den Teil einer Apparatur angeschlossen, in dem sich die zu analysierende Verbindung befindet. Im Hochvakuum wird nun die Substanz mit Hilfe eines Kühlbades in das Wägegefäß kondensiert und anschließend die Einwaage ermittelt. Die Größe des Wägegefäßes wird so gewählt, daß Einwaagen von 30—40 mg keinen Überdruck erzeugen, da ja alle Wägungen bei Zimmertemperatur ausgeführt werden müssen. Die Verwendung des Wägegefäßes empfiehlt sich auch für solche Substanzen, die etwas höher sieden. Das Kühlbad muß dann durch ein entsprechendes Wärmebad ersetzt werden. Auf diese Weise lassen sich Verbindungen bis zu einem Siedepunkt von 100° C verbrennen.

Handelt es sich bei der Verbrennung um halogenfreie Substanzen, so läßt man das Halogenabsorptionsrohr $P_2$ mit dem Ofen $R_2$ aus der Anordnung Abb. 3 weg und verwendet an Stelle des Verbrennungsrohres $P_1$ das in Abb. 1 dargestellte Verbrennungsrohr mit Schnabel, bzw. stellt durch einen entsprechenden Übergangsschliff die Verbindung von $P_1$ nach *V* her.

## V. Beleganalysen und Analysenergebnisse.

Aus einer großen Zahl von Blind- und Testbestimmungen wurden folgende Fehlergrenzen für die einzelnen Elemente ermittelt: Si $\pm$ 0,4%; C $\pm$ 0,3%; H $\pm$ 0,2%; Cl $\pm$ 0,2%.

Zunächst wurde die Brauchbarkeit der Apparatur für die Analyse rein organischer Verbindungen erprobt; als Testsubstanzen dienten Naphthalin, Bernsteinsäure, $\beta$-Naphthol, Salicylsäuremethylester, Toluol, Benzol, Aceton, Diäthyläther und Äthylen. Bei allen Substanzen ergaben die mindestens doppelt ausgeführten Verbrennungen sehr gut übereinstimmende Werte. Als Beispiele sind in Tab. 1 die für Diäthyläther und Äthylen erhaltenen Ergebnisse mitgeteilt. Für halogenhaltige

Tabelle 1. *Ermittelte Analysenwerte für Diäthyläther und Äthylen.*

| Substanz | Einwaage in mg | Kohlenstoff | | | | Wasserstoff | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | mg $CO_2$ | % C gef. | % C ber. | $\Delta$ % C | mg $H_2O$ | % H gef. | % H ber. | $\Delta$ % H |
| Diäthyläther | 32,04 | 75,78 | 64,6 | 64,81 | —0,2 | 38,30 | 13,4 | 13,60 | —0,2 |
| | 25,38 | 60,15 | 64,7 | 64,81 | —0,1 | 30,58 | 13,5 | 13,60 | —0,1 |
| Äthylen . . . | 19,72 | 61,98 | 85,8 | 85,63 | +0,2 | 25,60 | 14,5 | 14,37 | +0,1 |
| | 17,34 | 54,51 | 85,8 | 85,63 | +0,2 | 22,12 | 14,3 | 14,37 | —0,1 |

rein organische Substanzen seien die für Monochlorbenzol (p. a., Riedel-de Haën) und Äthylenbromid (p. a., Riedel-de Haën) ermittelten Werte in Tab. 2 angegeben. Als Kriterium für die Reinheit der für Analysen benutzten Substanzen wurden Siedepunkt und Schmelzpunkt herangezogen.

An einigen organischen Siliciumverbindungen wurde der Siliciumgehalt außer nach der Verbrennungsmethode auch nach einer anderen, unabhängigen Methode festgestellt. Sie beruht auf der Spaltung von Siliciumestern mit konzentrierter Schwefelsäure und anschließender gravimetrischer Bestimmung von $SiO_2$, wie sie im Prinzip von BYGDÉN[1] beschrieben, von HELFRICH u. REIMANN[5] auf Siliciumester angewendet und von DAUBACH[2] für SiH-haltige Ester erweitert wurde. Tab. 3 enthält die Vergleichswerte von 3 Verbindungen. Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Tabelle 3. *Vergleich der ermittelten Siliciumwerte in %.*

| Substanz | % Si gefunden | | % Si berechnet |
|---|---|---|---|
| | Verbrennungsmethode | Aufschlußmethode | |
| $Si(OC_2H_5)_4$ . . . | 13,7 | 13,4 | 13,47 |
| | 13,8 | 13,2 | 13,47 |
| | 13,2 | — | 13,47 |
| $HSi(OC_3H_7)_3$ . . | 13,3 | 13,2 | 13,6 |
| | 13,8 | 13,8 | 13,6 |
| $HSi_3O_2(OC_3H_7)_7$ . | 15,5 | 15,6 | 15,58 |
| | 15,8 | 15,3 | 15,58 |

In Tab. 4 (S. 336) sind die Analysenergebnisse einiger siliciumorganischer Verbindungen zusammengestellt, wie sie mit Hilfe der Halbmikromethode ermittelt wurden. Die gefundenen Werte stimmen mit den errechneten Werten befriedigend überein.

Für die Verbrennung einer halogenhaltigen siliciumorganischen Verbindung stand uns keine analysenreine Substanz zur Verfügung. Wir verwendeten daher ein technisches Methylchlorsilan. Die ermittelten Analysenwerte sind in Tab. 5 (S. 337) zusammengestellt.

Um die Zuverlässigkeit der in Tab. 5 angegebenen Chlorwerte zu überprüfen, wurde eine bekannte Menge des für die Verbrennungsanalyse verwendeten Methylchlorsilans in 96%igem Äthanol gelöst, im Meßkolben mit Wasser aufgefüllt und in äquivalenten Mengen das Chlor

Tabelle 2. *Ermittelte Analysenwerte von Monochlorbenzol und Äthylenbromid.*

| Substanz | Einwaage in mg | Kohlenstoff | | | Wasserstoff | | | | Chlor bzw. Brom | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | mg $CO_2$ | % C gef. | % C ber. | $\Delta$ % C | mg $H_2O$ | % H gef. | % H ber. | $\Delta$ % H | mg Cl (Br) | % Cl gef. (Br) | % Cl ber. (Br) | $\Delta$ % Cl (Br) |
| Monochlorbenzol . . . . . | 41,33 | 97,34 | 64,3 | 64,0 | +0,3 | 17,16 | 4,6 | 4,48 | +0,1 | 12,93 | 31,3 | 31,51 | —0,2 |
| | 50,76 | 119,10 | 64,1 | 64,0 | +0,1 | 21,32 | 4,7 | 4,48 | +0,2 | 16,13 | 31,8 | 31,51 | +0,3 |
| Äthylenbromid . . . . . | 81,71 | 38,45 | 12,8 | 12,78 | 0,0 | 17,01 | 2,3 | 2,14 | +0,2 | 69,62 | 85,2 | 85,08 | +0,1 |
| | 71,80 | 33,84 | 12,9 | 12,78 | +0,1 | 14,15 | 2,2 | 2,14 | +0,1 | 60,94 | 84,9 | 85,08 | —0,2 |

Tabelle 4. *Analysenwerte einiger siliciumorganischer Verbindungen nach der Verbrennungsmethode.*

| Substanz | Einwaage mg | Silicium | | | | Kohlenstoff | | | | Wasserstoff | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | mg $SiO_2$ | % Si gef. | % Si ber. | $\Delta$ % Si | mg $CO_2$ | % C gef. | % C ber. | $\Delta$ % C | mg $H_2O$ | % H gef. | % H ber. | $\Delta$ % H |
| Tetraäthylsilan | 31,77 | 13,46 | 19,8 | 19,45 | +0,4 | 77,76 | 66,8 | 66,58 | +0,2 | 39,40 | 13,9 | 13,97 | −0,1 |
| | 31,26 | 13,07 | 19,5 | 19,45 | +0,1 | 76,65 | 66,9 | 66,58 | +0,3 | 39,12 | 14,0 | 13,97 | 0,0 |
| | 31,48 | 12,92 | 19,2 | 19,45 | −0,2 | 76,75 | 66,5 | 66,58 | −0,1 | 39,13 | 13,9 | 13,97 | −0,1 |
| Tetraäthoxysilan | 40,57 | 11,88 | 13,7 | 13,47 | +0,2 | 68,38 | 46,0 | 46,13 | −0,1 | 34,80 | 9,6 | 9,68 | −0,1 |
| | 30,45 | 9,00 | 13,8 | 13,47 | +0,3 | 51,25 | 45,9 | 46,13 | −0,2 | 26,32 | 9,8 | 9,68 | +0,1 |
| | 37,01 | 10,45 | 13,2 | 13,47 | −0,3 | 62,52 | 46,2 | 46,13 | +0,1 | 32,04 | 9,7 | 9,68 | 0,0 |
| Dimethyldiäthoxysilan | 32,33 | 12,95 | 18,7 | 18,91 | −0,2 | 57,31 | 48,4 | 48,61 | −0,2 | 31,08 | 10,8 | 10,89 | −0,1 |
| | 35,04 | 14,40 | 19,2 | 18,91 | +0,3 | 62,10 | 48,4 | 48,61 | −0,2 | 33,80 | 10,8 | 10,89 | −0,1 |
| | 40,12 | 16,48 | 19,2 | 18,91 | +0,3 | 71,36 | 48,5 | 48,61 | −0,1 | 38,78 | 10,8 | 10,89 | −0,1 |
| Methyltri-n-butoxysilan | 29,62 | 6,65 | 10,5 | 10,68 | −0,2 | 64,83 | 59,7 | 59,50 | +0,2 | 30,83 | 11,7 | 11,52 | +0,2 |
| | 36,31 | 8,24 | 10,6 | 10,68 | −0,1 | 79,38 | 59,7 | 59,50 | +0,2 | 38,00 | 11,7 | 11,52 | +0,2 |
| | 34,87 | 8,06 | 10,8 | 10,68 | +0,1 | 76,27 | 59,7 | 59,50 | +0,2 | 36,48 | 11,7 | 11,52 | +0,2 |
| Tri-isopropoxysilan | 37,17 | 10,57 | 13,3 | 13,60 | −0,3 | 70,59 | 51,8 | 52,39 | −0,6 | 35,68 | 10,8 | 10,75 | 0,0 |
| | 38,02 | 11,23 | 13,8 | 13,60 | +0,2 | 72,02 | 51,7 | 52,39 | −0,7 | 36,36 | 10,7 | 10,75 | −0,1 |
| Hepta-isopropoxytrisiloxan | 37,82 | 12,58 | 15,5 | 15,86 | −0,4 | 65,70 | 47,4 | 47,51 | −0,1 | 32,18 | 9,5 | 9,50 | 0,0 |
| | 36,50 | 12,34 | 15,8 | 15,86 | −0,1 | 63,09 | 47,2 | 47,51 | −0,3 | 30,85 | 9,5 | 9,50 | 0,0 |
| Diäthylsilan | 40,00 | 27,03 | 31,5 | 31,81 | −0,3 | 79,90 | 54,4 | 54,47 | −0,1 | 48,93 | 13,65 | 13,72 | −0,1 |
| Triäthylsilan | 35,10 | 18,06 | 24,0 | 24,14 | −0,1 | 79,57 | 61,85 | 61,99 | 0,1 | 43,38 | 13,79 | 13,87 | −0,1 |

durch Zugabe eines Überschusses von 0,1 n $AgNO_3$ und Rücktitration mit 0,1 n $NH_4SCN$-Lösung (Eisen(III)-ammoniumsulfat als Indicator) titriert. Es wurden Chlorwerte von 69,7 und 69,9% Cl gefunden, die in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den in Tab. 5 angegebenen Chlorwerten stehen. Vergleicht man die in Tab. 5 angeführten, durch die Verbrennungsanalyse ermittelten Werte für Si, C, H und Cl, so stimmen diese untereinander gut überein.

Tabelle 5. *Verbrennungsanalyse eines technischen Methylchlorsilans.*

| Nr. | Einwaage in mg | Silicium | | Kohlenstoff | | Wasserstoff | | Chlor | | $\Sigma$ in % Si, C, H, Cl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | mg $SiO_2$ | Si% | mg $CO_2$ | C% | mg $H_2O$ | H% | mg Cl | Cl % | |
| 1 | 85,80 | 34,24 | 18,6 | 28,68 | 9,1 | 17,41 | 2,3 | 59,96 | 69,9 | 99,9 |
| 2 | 71,54 | 28,70 | 18,7 | 23,60 | 9,0 | 14,13 | 2,2 | 49,92 | 69,8 | 99,7 |
| 3 | 83,62 | 33,42 | 18,7 | 27,36 | 8,9 | 16,10 | 2,2 | 58,47 | 69,9 | 99,7 |

Mit der angegebenen Methode sind im hiesigen Institut schon hunderte von Analysen verschiedenster siliciumorganischer Substanzen ausgeführt worden. Das Verfahren hat sich dabei stets als sehr brauchbar und vorteilhaft erwiesen.

## Zusammenfassung.

Die ausgearbeitete Halbmikromethode ermöglicht durch Verbrennung in einem Arbeitsgang die Bestimmung von Silicium, Kohlenstoff, Wasserstoff, Halogen und Sauerstoff (aus der Differenz) in gasförmigen und unzersetzt verdampfbaren, sauerstoffempfindlichen siliciumorganischen Verbindungen.

Die Verbrennung erfolgt an einem Platinkontakt bei 850° C, an dem sich das gebildete $SiO_2$ niederschlägt und mit dem Platinnetz zur Wägung kommt. Das Halogen wird in einem dahinter geschalteten Röhrchen in fein verteiltem Silber zurückgehalten und gewogen. Die Absorption und Bestimmung des sich bildenden $H_2O$ und $CO_2$ erfolgt nach den üblichen Methoden der organischen Mikroanalyse. Das Prinzip der geschilderten Methode beruht darauf, daß die luftempfindliche Substanz durch einen Stickstoffstrom in die Verbrennungszone transportiert wird und erst hier mit Sauerstoff in Berührung kommt. Verdampfungs- und Verbrennungsvorgang verlaufen räumlich getrennt. Dadurch wird die Bestimmung von luftempfindlichen und bei Zimmertemperatur gasförmigen Verbindungen ermöglicht. Die erforderliche Einwaage liegt zwischen 30 und 40 mg. Dabei zeigt die Methode folgende Fehlergrenzen: Si $\pm$ 0,4%; C $\pm$ 0,3%; H $\pm$ 0,2%; Cl $\pm$ 0,2%.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte die vorliegende Untersuchung durch eine Sachbeihilfe, wofür wir auch an dieser Stelle vielmals danken.

**Literatur.**

[1] Bygdén, A.: Silicium als Vertreter des Kohlenstoffs in organischen Verbindungen, S. 71–76. Almquvist u. Wiksells Boktrykeri A.-B. Uppsala 1916. — [2] Daubach, E.: Dissertation Marburg/Lahn 1951. — [3] Dennstedt, M., u. W. Utermark: Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse nach der Makro- und Mikromethode, 5. Aufl. Otto Meißners Verlag, Hamburg 1947. — [4] Diels, O., u. B. Wolf: Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 694 (1906). — [5] Helferich, B., u. W. Reimann: Ber. dtsch. chem. Ges. **80**, 164 (1947). — [6] Rochow, E. G., and W. F. Gilliam: J. Amer. chem. Soc. **63**, 798 (1941); Rochow, Einführung in die Chemie der Silicone, S. 166, Verlag Chemie 1952.

Prof. Dr. H. Kautsky, Marburg/Lahn, Gutenbergstr. 18.

Chemical Laboratories, Andhra University, Waltair (South India).

# Ascorbic Acid as a Reducing Agent in Quantitative Analysis.

## Part I.

by

**G. Gopala Rao und V. Narayana Rao.**

With 2 figures in the text.

*(Eingegangen am 12. April 1955.)*

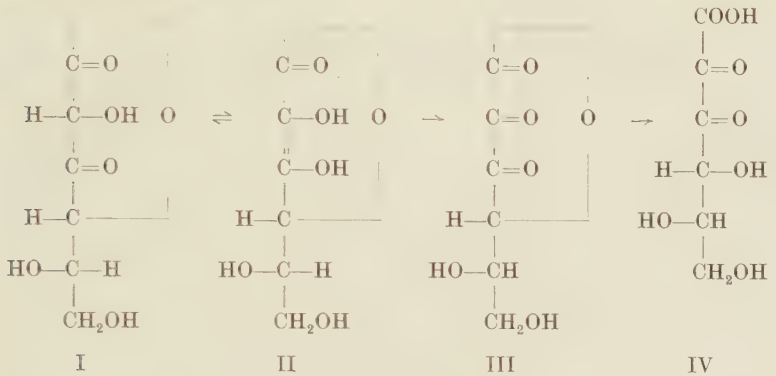
Although ascorbic acid has been originally isolated in traces from plant and animal sources, it is now available at a fairly cheap price on account of its large scale commercial synthesis. The price of the acid has come down steeply from about $ 203 per ounce in 1934 to about $ 0.75 per ounce currently. The ascorbic acid marketed by several pharmaceutical and chemical firms is a white, odourless, stable, crystalline solid, which is easily 99 to 99.5% pure. On account of its current large-scale availability and the purity of a reagent chemical, ascorbic acid deserves the special attention of analytical chemists. In this and other papers to follow, we propose to study the analytical applications of ascorbic acid, specially as a reducing agent.

### *Chemical properties of ascorbic acid.*

According to Hirst and collaborators[19], ascorbic acid has the structure I. In aqueous solutions, it enolises into a compound with structure II, which easily undergoes reversible oxidation into dehydroascorbic acid having the structure III.

The dehydroascorbic acid changes over into 2,3 diketo gulonic acid (IV), with the opening of the original lactone ring. On oxidation with alkaline hypoiodite, this compound IV yields quantitatively a mixture of l-threonic acid and oxalic acid.

According to Borsook, Davenport, Jeffreys and Warner[1], the oxidation and decomposition of 2,3 diketo gulonic acid may also be brought about by atmospheric oxygen in alkaline solution.



I II III IV

According to Fox and Levy[15], the active charcoal "Norite" converts ascorbic acid in aqueous solution into dehydroascorbic acid, almost completely and reversibly. With small amounts of Norite the reaction is rapid and proportional to the amount used. The dehydroascorbic acid thus prepared is reported to be stable in aqueous solution for several days, if saturated with carbondioxide and stored at 0° C.

According to Engelhardt and Bukin[7], dehydroascorbic acid is completely destroyed at $p_H$ 7.0, when the temperature is raised to 60° C; at the room temperature, about 80—90 per cent is destroyed in 10—20 minutes. West and Rinehart[51] claim that copper ions catalyse the decomposition of dehydroascorbic acid; the disappearance of ascorbic acid and dehydroascorbic acid was found to go parallel with the formation of oxalic acid and l-threonic acid.

The significance of ascorbic acid for quantitative analysis is its great reducing capacity. It has been shown that it reduced gold salts to metallic gold, silver salts to metallic silver, mercuric chloride to metallic mercury or mercurous chloride, according to the conditions; selenious acid to free selenium, cupric salts to cuprous salts, ferric salts to ferrous salts, trivalent cobalt salts to the divalent cobalt salts and ceric salts to cerous salts. Ascorbic acid also reduces iodine, iodate, bromine, bromate, chlorate, permanganate, dichromate, vanadate, phosphomolybdate, tungstate, phosphotungstate, ferricyanide, etc. Ascorbic acid is also known to reduce some dyes like 2,6 dichlorophenol-indophenol, methylene blue, thionine, and cacotheline.

Hirst and Herbert[20] found that when solutions of ascorbic acid are titrated with potassium permanganate, the reagent is decolorised almost instantaneously until the equivalent of about 1.3 atoms of oxygen has been added. A slower reaction then follows, which ends somewhat indefinitely when the permanganate equivalent of 2 atoms of oxygen has been used up. Thereafter, the reaction proceeds still more slowly without a definite end point.

Sullman[42] carried out experiments adding excess of ceric sulphate to an ascorbic acid solution, keeping for fifteen minutes, and titrating the unreacted ceric sulphate solution with a standard solution of Mohr's salt. He found that one mole of ascorbic acid required an amount of ceric sulphate corresponding to three atoms of oxygen. l-threonic acid is reported to be formed in the reaction according to the equation.

$$C_6H_8O_6 + 6\,Ce^{+4} + 3\,H_2O \rightarrow C_4H_8O_5 + 2\,CO_2 + 6\,Ce^{+3} + 6\,H^+.$$

Ptitsyn and Kozlov[35] showed that the reaction between ferric salt and ascorbic acid,

$$C_6H_8O_6 + 2\,Fe^{+3} \rightarrow C_6H_6O_6 + 2\,Fe^{+2} + 2\,H^+$$

can be used for the estimation of ferric iron, carrying the titration to a potentiometric end point. Flaschka and Zavagyl[14] titrated ferric iron in hydrochloric acid solution with ascorbic acid using potassium thiocyanate as indicator. The disappearance of the pink color of ferric thiocyanate is taken to be the end point. Erdey and Bodor[11] carried out a detailed investigation on the estimation of ferric iron with ascorbic acid. The reaction is rather slow at the room temperature, specially towards the end point. Hence the authors propose carrying out the titration at 60° C. Temperatures above 60° C should be avoided, as otherwise the reaction between dehydroascorbic acid and ferric iron becomes appreciable. It was found that in acid medium (0.1 N and above) the amount of ferric iron reduced by dehydroascorbic acid during a five minute titration is negligible.

Schulek and Floderer[38] have carried out the colorimetric determination of ferric iron after reducing the same with ascorbic acid and complexing the ferrous salt formed with α-α′-dipyridyl. The reduction with ascorbic acid and the consequent formation of the coloured complex, ferrous-dipyridyl, is completed in ten minutes instead of sixty minutes required by sulphurous acid as reducing agent. Moss and Mellon[31] also recommended this method as being very accurate.

In a review of the investigations on the reducing properties of ascorbic acid, Emmerie[6] stated that solutions containing 1 mg of ascorbic acid per ml. gave an orange red colour with selenious acid (5% solution in water) and a brownish red with uranyl acetate. The limit of both reactions is at about 0.01 mg. of ascorbic acid per ml. The same author stated that dilute ascorbic acid solutions reduce gold chloride in aqueous solution. Stathis and Gatos[41] found that gold chloride is quantitatively reduced by ascorbic acid according to the equation:

$$2\,AuCl_3 + 3\,C_6H_8O_6 \rightarrow 2\,Au + 3\,C_6H_6O_6 + 6\,HCl.$$

According to Svirbely[44], a 5% solution of silver nitrate is reduced in a slightly ammoniacal medium by as little as 0.003 mg. of ascorbic acid. Less reduction occured in neutral or acid solution. Stathis[40] employed the reaction between ascorbic acid and silver nitrate for the estimation of the latter.

Erdey and Bodor[8] titrated a chlorate solution in dilute hydrochloric acid at 60° C with ascorbic acid in the presence of selenious acid and manganous sulphate. Erdey, Bodor and Buzás[12] also determined potassium iodate by titration with ascorbic acid with the addition of selenious acid as catalyst and a solution of mercuric chloride as complexing agent to bind the iodide formed in the reaction. These authors[13] estimated bromate volumetrically by titration with a solution of ascorbic acid in dilute hydrochloric acid medium in the presence of selenious acid, mercuric chloride and manganous sulphate.

Gopala Rao and Subba Rao[18] found that the reaction between ascorbic acid and silver bromide induces the reaction between silver bromide and sodium sulphite. Levine[27] states that ascorbic acid differs from all other organic compounds so far tested in that it possesses the unique and specific property of reducing in the cold an acidified selenite solution with the formation of a brick red colour characteristic of free selenium. The reagent is made up by mixing 100 ml. of 2% sodium selenite and 20 ml. of concentrated hydrochloric acid.

Pittarelli and Pittarelli[34] found that ascorbic acid precipitates mercurous chloride from a solution of mercuric chloride and that the hydrochloric acid formed in the reaction gives a measure of the progress of the reaction. Indovina and Manfroi[22] determined the kinetics of the reaction making use of the conductivity

method. They found that the reaction is complete in about thirty six hours. Rosenthaler[36] determined ascorbic acid by heating the same in 0.1 N hydrochloric acid solution with excess of mercuric chloride at 100° C for four hours. The solution is cooled and treated with a decinormal solution of sodium hydroxide and 10 per cent sodium nitrate solution. The mercurous chloride precipitate is separated by filtration through asbestos and washed with 10% sodium nitrate solution. It is dried at 105° C and weighed.

Suryanarayana Rao, Veereswara Rao and Gopala Rao[43] made a detailed investigation of the reaction between ascorbic acid and mercuric chloride. They have found that, if the ascorbic acid is taken in excess over the mercuric chloride and the $p_H$ of the solution is kept above 4, the reduction proceeds even to the stage of metallic mercury. Below this $p_H$, however, the reduction proceeds only to the stage of mercurous chloride. When the mercuric chloride is taken in excess, the reaction proceeds only to the stage of mercurous chloride under all $p_H$-values from 1 to 8. They have shown that at $p_H$ lying between 2 to 8, (controlled by the use of sodium acetate-acetic acid or citric acid-disodium phosphate buffers) when ascorbic acid is treated with excess of mercuric chloride, the reaction proceeds rapidly even in the cold with the quantitative formation of mercurous chloride. By estimating the mercurous chloride formed iodometrically the ascorbic acid taken can be determined.

### *Estimation of ascorbic acid solutions.*

Iodine and 2,6-dichlorophenol-indophenol are the two reagents that are extensively employed for the estimation of ascorbic acid. Tillmans et al.[47] were the first to introduce the dye for the estimation of ascorbic acid in plant and animal extracts. Their estimations were carried out in a neutral medium, but under these conditions, cysteine, glutathione and ferrous salts interfere. Svirbely and von Szent-Györgyi[45], Birch, Harris and Ray[3], and Wolff, van Eckelen and Emmerie[52] proposed carrying out the titration in an acid medium to avoid the interference of glutathione and ferrous salts. Cysteine and ergothionine, however, reduce the dye even in acid medium. According to Basu and Nath[2] ferrous salts also reduce the dye in the presence of such organic acids as oxalic, malonic, malic, tartaric and citric acids. According to Gawron and Berg[17], ferrous salts reduce the dye in the presence of phosphoric acid. Brown and Adam[5] also find that ferrous salts are quantatively oxidised by the dye in the presence of phosphoric acid. The dye method of estimation of ascorbic acid has other disadvantages. The dye solution has to be standardised against a solution of known ascorbic acid concentration. Moreover, we have often found that old samples of the dye are insoluble in water even when preserved in sealed tubes.

The iodine method suffers from the drawback that standard solutions of iodine (specially of the order of 0.001 N) change in strength rapidly and require frequent standardisation at hourly or even shorter intervals in the case of the dilute solutions.

Potassium iodate suggested by Ballentine[1] appears to be satisfactory for the direct titration and standardisation of ascorbic acid in aqueous solution. While it has the same sensitivity as the iodine method, it is not subject to many of its disadvantages. The permanganate method of Murthy and Viswanadham[32] is also quite satisfactory, although permanganate solutions may not be expected to be as stable as those of potassium iodate. Their method consists in titrating a solution of ascorbic acid with a dilute solution of potassium permanganate, using starch-potassium iodide as indicator. The permanganate consumed corresponds to the oxidation of ascorbic acid to the stage of dehydroascorbic acid.

Schulek, Kovács and Rózsa[39] proposed potassium bromate for the estimation of ascorbic acid. A 10 ml. sample containing 1—2,000 mg. of the substance is placed

in a 100 ml. flask, and treated with 0.5 gm. of potassium bromide and 5 to 10 ml. of 10% hydrochloric acid. It is then titrated with a 0.1 or 0.01 N potassium bromate solution using one drop of a 0,2% solution of p-ethoxy-chrysoidine as indicator. One mole of ascorbic acid requires two atoms of bromine. The procedure is recommended to be suitable for the estimation of ascorbic acid in medicinal preparations.

Pittarelli and Pittarelli[34] appear to have been the first to use ferric chloride for the estimation of ascorbic acid. The titration was carried out in acid medium using a 4% solution of ammonium thiocyanate as indicator. The ferric chloride was standardised against a solution of ascorbic acid of known strength. Sabaleva[36a] estimated ascorbic acid by titration with a standard ferric chloride solution at 90° C and $p_H$ 4 to 4.5, using ammonium thiocyanate as indicator.

Nascimento[33] carried out a similar titration in dilute hydrochloric acid medium, while Khormutova[23] carried out the titration in sulphuric acid medium with ferric chloride, using starch-potassium iodide as indicator. In carrying out this method it must be borne in mind that ascorbic acid decomposes in aqueous solution on boiling. According to Hou[21], Vitamin C suffers only slight destruction when heated rapidly to boiling, but undergoes 20% destruction after boiling for 15 minutes.

Other methods of estimation of ascorbic acid depending on the reduction of phosphomolybdic acid or germanomolybdic acid[9], silicomolybdic acid (Fujita, Iwatake and Miyata[16]), tungstic acid (Fujita, Iwatake and Miyata[16]), phosphotungstic acid or arsenotungstic acid (Vonesch and Remezzano[45]), potassium ferricyanide (Tauber[46]), methylene blue (Martini and Bonsignore[29]), thionine (Wanka and Herout[49]) and their numerous modifications have so far been studied for colorimetric determination only. It remains to be investigated as to how far those reactions can be used as the basis of volumetric procedures.

### *Stability of ascorbic acid solutions.*

Solid ascorbic acid under dry conditions is perfectly stable towards air, light and heat. It is only in aqueous solution that it is oxidised and decomposed. Oxidation by air in aqueous solution is catalysed by copper ions and to a lesser degree by ferric ion and also by enzymes of the oxidase type such as ascorbic acid oxidase, phenoloxidases and peroxidases. Even traces of cupric ions are catalytically active. However, Mapson[28] reported that no oxidation took place even at 100° C when the copper ion concentration was reduced to one part in 650,000,000 parts of water. Zilva[53] found that ultraviolett light could also catalyse the oxidation of ascorbic acid to dehydroascorbic acid. Lamden[26] has reported that the addition of 0.5 per cent stannous chloride or 1.0 per cent thiourea retards the loss of ascorbic acid in metaphosphoric acid (5 per cent) solution even in the presence of traces of copper ions. Marx[30] observed that a saturated solution of sodium chloride acts as a better stabiliser than metaphosphoric acid. In a sample extracted with metaphosphoric acid the loss of ascorbic acid is 89 per cent in 30 days, whereas in a similar sample extracted with sodium chloride the loss was only 14 per cent. Erdey and Bodor[10] found that ascorbic acid can be stabilised in aqueous solution at 0° C in an atmosphere of carbon dioxide with the addition of Trilon B (EDTA) as stabiliser. It can also be stabilised in a solution containing formic acid and Trilon B; solutions thus stabilised show a deterioration of about 0.1 per cent per day at the room temperature.

In the present investigation, we have carried out numerous experiments to study the stability of ascorbic acid in water at concentrations usually encountered in quantitative analysis (0.1 to 0.05 N). Incidentally, we have also studied the stability of solutions of 0,01 N to 0.006 N concentration.

The ascorbic acid solutions are prepared in water that was distilled twice in an all-pyrex distillation apparatus and the strength determined periodically, with potassium iodate, when preserved under varying conditions. In the experiments pertaining to results reported in table 1, the ascorbic acid was kept in a 250 ml. measuring flask without any special precautions to exclude air. The flask was kept standing on the work table exposed to the diffuse light of the laboratory.

Table 1. *Stability of ascorbic acid solution in air.*

| Time in hours | Volume of potassium iodate solution (0.1 N) corresponding to 5.0 ml. of ascorbic acid solution | | |
|---|---|---|---|
| | in water ml. | in 0.04 N sulfuric acid solution ml. | in 2.0 N sulfuric acid solution ml. |
| 0 | 3.400 | 4.025 | 3.400 |
| 1 | 3.380 | 4.025 | 3.380 |
| 2 | 3.350 | 4.000 | 3.350 |
| 24 | 3.250 | 3.960 | 3.250 |
| 48 | 3.225 | 3.925 | 3.150 |
| 72 | 3.075 | 3.900 | 3.060 |
| 96 | 2.925 | 3.850 | 2.925 |
| 120 | 2.775 | 3.776 | 2.810 |
| 144 | 2.650 | — | — |
| 168 | 2.500 | 3.700 | 2.725 |
| 216 | 2.150 * | 3.675 ** | 2.550 |
| 288 | 1.870 | 3.360 | 2.300 * |

* Solution turns yellow. ** Fungous growth started.

In table 2, we record the results on the stability of ascorbic solutions preserved under carbondioxide.

Table 2. *Stability of ascorbic acid solution in carbondioxide atmosphere.*

| Time in hours | Volume of potassium iodate solution (0.1 N) required for 5.0 ml. of the ascorbic acid solution | | |
|---|---|---|---|
| | In water ml. | in 0.04 N sulfuric acid solution ml. | in 2.0 N sulfuric acid solution ml. |
| 0 | 3.400 | 4.025 | 3.400 |
| 1 | 3.400 | 4.025 | 3.400 |
| 2 | 3.400 | 4.020 | 3.400 |
| 24 | 3.350 | 4.020 | 3.310 |
| 48 | 3.330 | 4.000 | 3.300 |
| 72 | 3.330 | 4.000 | 3.250 |
| 96 | 3.325 | 4.000 | 3.225 |
| 120 | 3.325 | 3.960 | 3.210 |
| 144 | 3.320 | — | — |
| 168 | 3.300 | 3.925 | 3.210 |
| 216 | 3.300 | 3.925 | 3.160 * |
| 264 | 3.230 | 3.925 | 2.990 |

* Solution turns yellow.

The results are represented graphically in diagram 2 (Fig. 2). Experiments have also been made with dilute solutions of the order of 0.0066 N and the results obtained are represented graphically in diagram 1 (Fig. 1).

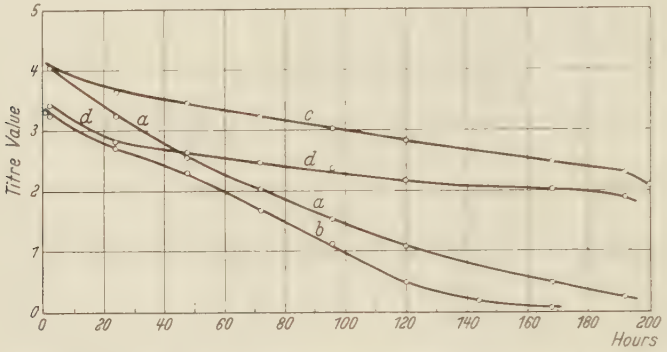



Fig. 1. Stability of Ascorbic Acid in Dilute Aqueous Solution. *(a)* in 0.04 N $H_2SO_4$ solution in air; *(b)* in 2 N $H_2SO_4$ solution in air; *(c)* in 0.04 N $H_2SO_4$ solution in $CO_2$ atmosphere; *(d)* in 2 N $H_2SO_4$ solution in $CO_2$ atmosphere.

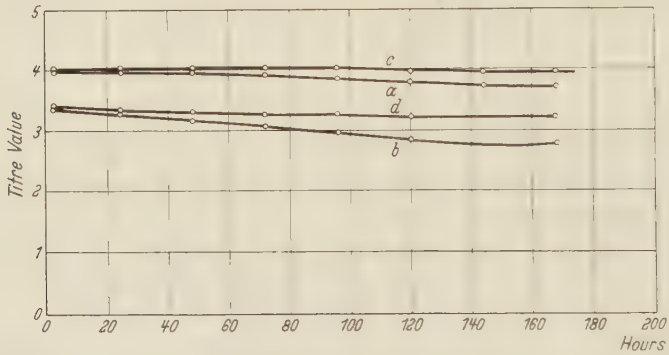



Fig. 2. Stability of Ascorbic Acid in Concentrated Aqueous Solution. *(a)* in 0.04 N $H_2SO_4$ solution in air; *(b)* in 2 N $H_2SO_4$ solution in air. *(c)* in 0.04 N $H_2SO_4$ solution in $CO_2$ atmosphere; *(d)* in 2 N $H_2SO_4$ solution in $CO_2$ atmosphere.

It is known from the work of Krishnamurti and Giri[24] and of Watanabe[50] that oxalic acid protects ascorbic solution against atmospheric oxidation. Hence the stability of ascorbic acid over long periods has been studied in the presence of oxalic acid. The results are presented in table 3.

In the table 4, we record the results on the stability of ascorbic acid solution preserved under carbondioxide.

Our experiments show that ascorbic acid is more stable in concentrated solution than in dilute solution in the presence of air. The same pheno-

Table 3. *Stability of ascorbic acid solution in air in the presence of oxalic acid.* Oxalic acid concentration: 0.05 molar

| Time in hours | Volume of potassium iodate solution (0.1 N) required for 5.0 ml. of ascorbic acid solution | |
|---|---|---|
| | in 0.04 N sulfuric acid solution ml. | in 2.0 N sulfuric acid solution ml. |
| 0 | 4.025 | 3.400 |
| 1 | 4.025 | 3.400 |
| 2 | 4.020 | 3.400 |
| 3 | 4.020 | — |
| 24 | 4.020 | 3.310 |
| 48 | 4.010 | 3.240 |
| 72 | 3.950 | 3.120 |
| 96 | 3.950 | 2.975 |
| 120 | 3.870 | 2.775 |
| 144 | — | 2.650 |
| 168 | 3.800 | 2.400 |
| 216 | 3.750 | 2.000 * |
| 240 | 3.710 | — |
| 264 | 3.625 | 1.600 |

* Solution turned yellow.

Table 4. *Stability of ascorbic acid solution under carbondioxide in the presence of oxalic acid.* Oxalic acid concentration: 0.05 molar

| Time in hours | Volume of potassium iodate solution (0.1 N) corresponding to 5.0 ml. of ascorbic acid solution | |
|---|---|---|
| | in 0.04 N sulfuric acid solution ml. | in 2.0 N sulfuric acid solution ml. |
| 0 | 4.025 | 3.400 |
| 1 | 4.025 | 3.400 |
| 2 | 4.020 | 3.400 |
| 3 | 4.020 | — |
| 24 | 4.020 | 3.310 |
| 48 | 4.020 | 3.290 |
| 72 | 4.020 | 3.225 |
| 96 | 4.020 | 3.160 |
| 120 | 4.010 | 3.025 |
| 144 | — | 2.950 |
| 168 | 3.980 | 2.850 |
| 192 | 3.980 | — |
| 216 | 3.980 | 2.450 * |
| 240 | 3.980 | — |
| 264 | 3.970 | 2.000 |

* The solution turned light yellow.

menon was observed by previous workers[25] who came to the same conclusion that the higher the concentration of ascorbic acid the more stable it is. Our results show that there is:

1. A deterioration of about 14% in 4 days' time in approximately 0.066 N solutions and about 62% in about 0.0066 N solutions.

2. Deterioration is very much diminished when the solution is rendered slightly acidic (0.04 N sulphuric acid). In this case, there is 4.5% deterioration in approximately 0.066 N solutions and about 42% deterioration in about 0.0066 N solutions in about 4 days' time.

3. When the acidity is increased to overall 2.0 N sulphuric acid the degree of protection afforded is less.

4. Removal of air by saturating the solution with carbondioxide and preserving the solution in a carbondioxide atmosphere coupled with slight acidification gives a protection — 0.6% deterioration in 0.066 N solutions and about 25% deterioration in 0.0066 N solutions in about 4 days' time. It will be seen that solutions of the order of 0.05 N are fairly stable for over a week when preserved under carbondioxide even when they are not acidified (about 1.4% deterioration).

5. The addition of oxalic acid improves the stability slightly both in air and carbondioxide.

Our results show that ascorbic acid shows a fair degree of stability at concentrations usually used by the analytical chemists: even a greater stability than some inorganic reducing agents like stannous chloride, chromous chloride, titanous chloride and sodium sulphite. It is therefore very interesting to pursue the application of ascorbic acid as a reductometric reagent in analytical chemistry. The redox potential values of ascorbic acid also are particularly encouraging as they vary from about —0.012 volts to 0.326 volts with the variation of the $p_H$ from 8.67 to 1.05.

Work on the use of ascorbic acid as a reductometric reagent is in progress in these laboratories.

## References.

[1] Ballentine, R.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 89 (1941). — [2] Basu, K. P., and M. C. Nath: J. Indian chem. Soc. **15**, 133 (1938); cf. Z. analyt. Chem. **118**, 186 (1939/40). — [3] Birch, T. W., L. J. Harris and S. N. Ray: Biochemic J. **27**, 590 (1933); cf. Z. analyt. Chem. **102**, 150 (1935). — [4] Borsook, H., W. H. Davenport, C. E. P. Jeffreys and R. C. Warner: J. biol. Chemistry **117**, 237 (1933). — [5] Brown and W. B. Adam: J. Sci. Food Agric. **1**, 50 (1950). — [6] Emmerie, A.: Acta brevia Neerl. physiol., pharmacol., microbiol. **4**, 141 (1934). — [7] Engelhardt, V. A., and V. N. Bukin: Biochim., Nosteva **2**, 587 (1937). — [8] Erdey, L., and E. Bodor: Z. analyt. Chem. **133**, 265 (1951). — [9] Erdey, L., and E. Bodor: Z. analyt. Chem. **134**, 81 (1951/52). — [10] Erdey, L., and E. Bodor: Z. analyt. Chem. **136**, 109 (1952). — [11] Erdey, L., and E. Bodor: Analyt. Chemistry **24**, 418 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **137**, 293 (1952/53). — [12] Erdey, L., E. Bodor and H. Buzás: Z. analyt. Chem. **134**, 22 (1951/52). — [13] Erdey, L., E. Bodor and H. Buzás: Z. analyt. Chem. **134**, 412 (1951/52). — [14] Flaschka, H., and H. Zavagyl: Z. analyt. Chem. **132**, 170 (1951). — [15] Fox, F. W., and L. F. Levy: Biochemic J. **30**, 108 (1936). — [16] Fujita, A., D. Iwa-

TAKE and T. MIYATA: Biochem. Z. **277**, 296, 298 (1935). — [17] GAWRON, O., and R. BERG: Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **16**, 757 (1944); cf. Z. analyt. Chem. **134**, 401 (1951 52). — [18] GOPALA RAO, G., and T. V. SUBBA RAO: Current Sci. **10**, 24 (1941). [19] HIRST, E. L., et al.: Nature (London) **131**, 617 (1933). — [20] HIRST, E. R., and R. W. HERBERT: J. chem. Soc. (London) **1933**, 1270; cf. Z. analyt. Chem. **130**, 333 (1949 50). — [21] HOU, H. C.: J. Chin. chem. Soc. **4**, 224 (1936). — [22] INDOVINA, R., and F. MANFROI: Gazz. chim. ital. **69**, 117 (1939). — [23] KHORMUTOVA, M.A.: Gig. i. San. (Hyg. u. Sanitätswes.) (russ.) **12**, [10] 30 (1947). — [24] KRISHNAMURTY, P. V., and K. V. GIRI: J. Indian chem. Soc. **18**, 1941 (1941). — [25] KUBLI, U.: BARREL-Festschrift, p. 363 (1936), and F. BERGL: Biochemic. Colloq., Med. school, Leeds, May 19th., (1943). — [26] LAMDEN, M. P.: Analyt. Chemistry **22**, 1139 (1950); cf. Z. analyt. Chem. **141**, 223 (1954). — [27] LEVINE, V. E.: Proc. Soc. exp. Biol. Med. **35**, 231 (1936). — [28] MAPSON: Biochemic. J. **38**, 1332 (1941). — [29] MARTINI, E., and A. BONSIGNORE: Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **9**, 388 (1934); Biochem. Z. **273**, 170 (1934); cf. Z. analyt. Chem. **102**, 153 (1935). — [30] MARX, T.: Landwirtsch. Forsch. **2**, 229 (1950); cf. Z. Unters. Lebensmittel **95**, 315 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **136**, 159 (1952); **140**, 447 (1954). — [31] Moss, M. L., and M. G. MELLON: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **14**, 862 (1942); cf. Z. analyt. Chem. **129**, 178 (1949). — [32] MURTHY, K. S., and C. R. VISWANADHAM: Proc. Nat. Inst. Sci. India **10**, 217 (1944). — [33] NASCIMENTO, R.: Rev. Soc. brasil. Quim. **16**, 165 (1947). — [34] PITTARELLI, E., and M. PITTARELLI: Biochim. Terap. sperim., Milano **22**, 100 (1938). — [35] PTITSYN, B. V., and V. A. KOZLOV: Ž. anal. Chim. **4**, 35 (1949); cf. C. A. **1950**, 478 (1950); Z. analyt. Chem. **132**, 171 (1951). — [36] ROSENTHALER, L.: Z. Vitaminforsch. **9**, 342 (1939). — [36a] SABALEVA, G. J.: Akad. Nank USSR. **67**, 226 (1946); cf. C. A. **16**, 165 (1947). — [37] SCHULEK, E., and I. FLODERER: Magyar Gyógysz. társas. értesit. (Ber. ung. pharmac. Ges.) **15**, 210 (1939). — [38] SCHULEK, E., and I. FLODERER: Magyar Gyógysz. társas. értesit. **16**, 240 (1940). — [39] SCHULEK, E., J. KOVÁCS and P. RÓZSA: Z. analyt. Chem. **121**, 17 (1941). — [40] STATHIS, E. C.: Analyt. Chemistry **20**, 271 (1948). — [41] STATHIS, E. C., and H. C. GATOS: Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **18**, 801 (1946). — [42] SULLMAN, H.: Enzymologia (Den Haag) **5**, 376 (1938). — [43] SURYANARAYANA RAO, S. V., U. VEERESWARA RAO and G. GOPALA RAO: Z. analyt. Chem. **145**, 88 (1955). — [44] SVIRBELY, J. L.: Biochemic. J. **29**, 1547 (1935). — [45] SVIRBELY, J. L., and A. VON SZENT-GYÖRGYI: Biochemic. J. **27**, 279 (1933). — [46] TAUBER, H.: Mikrochemie **17**, 111 (1935); cf. Z. analyt. Chem. **108**, 69 (1937). — [47] TILLMANS, J., et al.: Z. Unters. Lebensmittel **63**, 1 (1932); cf. Z. analyt. Chem. **92**, 214 (1933). — [48] VONESCH, E. E., and A. L. REMEZZANO: An. farmacia bioquím. (Buenos Aires) **11**, 70 (1940). — [49] WANKA, J., and V. HEROUT: Chem. Listy **43**, 58 (1949). — [50] WATANABE, K.: J. Soc. Trop. Agric. **8**, 381 (1937). — [51] WEST, E. S., and R. E. RINEHART: J. biol. Chemistry **146**, 105 (1942). — [52] WOLFF, L. K., M. VAN ECKELEN and A. EMMERIE: Acta brevia Neerl. physiol., pharmacol., microbiol. **3**, 44 (1933); Z. Vitaminforsch. **6**, 150 (1937); cf. Z. analyt. Chem. **110**, 237 (1937). — [53] ZILVA, S. S.: Biochemic. J. **34**, 61 (1940).

Prof. Dr. G. GOPALA RAO, D. Sc., Dept. of Chemistry, Andhra University, Waltair (South India).

Department of Chemistry, Darjeeling Government College, Darjeeling (India).

# Determination of Thorium with β-Hydroxyamino-β-Phenyl Propionic Acid.

By

GURUPADA BANERJEE.

*(Eingegangen am 20. Juni 1955.)*

RODDEN and WARF[7] reviewed the analytical chemistry of thorium and described procedures for some 14 methods for its gravimetric determination. A large number of thorium-precipitating agents were also mentioned by BEAMISH and MCBRYDE[1] and the best method involved the ignition of the thorium precipitate to thoria.

As there has been no record of new organic precipitant for thorium of high specificity, considerable interest has been indicated in the analytical behaviour of some organic acids. Accordingly, some aryl fatty acids including phenylpropionic acid have been recently utilised by the author[2] for the macro determination of thorium and its separation from cerite earths, uranium etc. In this communication, the preparation of β-hydroxyamino-β-phenylpropionic acid and studies upon its possible use as a precipitant for thorium are described. Since the acid produces a voluminous precipitate with thorium, the experimental work deals with the determination of the latter and its separation from cerite earths, uranium, monazite sand and other common elements by the former. As the reagent does not give any precipitate with uranium, an attempt has been made in this work to utilise the substance for the separation of thorium from uranium. It has now been observed that thorium can be completely separated from uranium by the β-hydroxyamino acid within a wide $p_H$ range, viz., from 4.8 to 5.6 by single precipitation, when thoria-uranium oxide ratio is 1:25 and when the amount of uranium increases beyond this ratio, double precipitation is necessary and it works well in the same $p_H$ range upto a thoria-uranium oxide ratio of 1:100.

The process might be of some interest as the precipitant can be prepared by an easy and quick method and the method of estimation involves a single precipitation and also a very small quantity of thorium (about 1 mg.) when present in a solution, can be precipitated by this reagent completely. No mention is found in the literature regarding the use of this acid for the determination of thorium.

## Experimental.

*Reagents and Chemicals used: β-Hydroxyamino-β-phenylpropionic acid* was prepared as follows: An alcoholic solution of Merck's hydroxylamine hydrochloride (2 mole proportions) was poured on pure cinnamic acid (1 mole) and the paste thus obtained was refluxed for 2 hours on water bath. The β-hydroxy-amino-β-phenylpropionic acid separated on cooling in the form of white needle-shaped crystals. It was then purified by recrystallisation from hot alcohol and the purity was established from its melting point, which was 165° C (POSNER et al.[6]).

*Sodium salt of the reagent:* Pure β-hydroxyamino-β-phenylpropionic acid was nearly dissolved in 1 N NaOH-solution to avoid excess. After dilution with distilled water, the solution was filtered and the $p_H$ adjusted to 5.5 to 6 by means of dilute acetic acid. Distilled water was then added until 1% solution was obtained.

Stock solutions of thorium-, cerium- and lanthanum nitrates (Merck's reagents) were prepared and their earth contents determined as before.[3] Solutions of other metals like uranium, calcium, barium, zinc etc. were prepared by dissolving the A. R. quality nitrates or sulphates in water, as the case may be, and the metals were determined by standard methods.

## Procedure.

*Determination of thorium:* To aliquot quantities of thorium nitrate solutions containing 0.0006 to 0.0864 g. of thoria, rendered neutral to Congo red, was added hot 1% solution of the acid or its sodium salt as the case may be, in 250 ml beakers followed by 2 ml of 4% ammonium acetate solution. A white flocculent precipitate appeared immediately in each case which became granular on digestion for about 2 minutes. The precipitate which settled within 2 minutes was filtered while hot on a No. 42 Whatman filter paper and washed with 0.1% solution of the reagent containing 0.5% ammonium acetate and then 4 or 5 times with hot water. The filter paper and contents were dried and ignited to thoria in a platinum crucible to a constant weight.

Some of the results of estimation have been recorded in table 1. It appears from the table that thorium cannot be estimated when its concentration in solution is less than 0.0009 g. of thoria.

Table 1. *Determination of varying amounts of thorium using β-hydroxyamino-β-phenylpropionic acid and its sodium salt.*

| Thoria taken by ignition method g. | $ThO_2$ found by the acid g. | Error g. | $ThO_2$ found by the Na-salt of acid g. | Error g. |
|---|---|---|---|---|
| 0.0864 | 0.0865 | + 0.0001 | 0.0864 | ± 0.0000 |
| 0.0756 | 0.0756 | ± 0.0000 | 0.0757 | + 0.0001 |
| 0.0648 | 0.0649 | + 0.0001 | 0.0649 | + 0.0001 |
| 0.0432 | 0.0431 | — 0.0001 | 0.0432 | ± 0.0000 |
| 0.0216 | 0.0216 | ± 0.0000 | 0.0217 | + 0.0001 |
| 0.0108 | 0.0109 | + 0.0001 | 0.0108 | ± 0.0000 |
| 0.0054 | 0.0054 | ± 0.0000 | 0.0053 | — 0.0001 |
| 0.0036 | 0.0035 | — 0.0001 | 0.0036 | ± 0.0000 |
| 0.0018 | 0.0017 | — 0.0001 | 0.0019 | + 0.0001 |
| 0.0012 | 0.0010 | — 0.0002 | 0.0009 | — 0.0003 |
| 0.0009 | 0.0007 | — 0.0002 | 0.0006 | — 0.0003 |
| 0.0006 | 0.0002 | — 0.0004 | 0.0002 | — 0.0004 |

*Effect of hydrogen-ion concentration upon precipitation of thorium.*

In order to find out the suitable $p_H$ ranges for the quantitative precipitation of thorium by the $\beta$-hydroxyamino-$\beta$-phenylpropionic acid and its sodium salt, determinations were carried out in solutions having different $p_H$ values. The addition of the desired amount of ammonium acetate was found essential to buffer the mixture and for the coagulation of the precipitates. The results are entered in table 2.

Table 2. *Estimation of thorium at different $p_H$ values of the solution:* $ThO_2$ taken = 0.0432 g. Total volume of the solution = 75 ml.

| $p_H$ of the solution taken | $ThO_2$ obtained by | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $\beta$-hydroxyamino-$\beta$-phenylpropionic acid g. | Diff. g. | Na-salt of the acid g. | Diff. g. |
| 2.0 | 0.0330 | — 0.0102 | 0.0336 | — 0.0096 |
| 2.8 | 0.0338 | — 0.0094 | 0.0398 | — 0.0034 |
| 3.2 | 0.0370 | — 0.0062 | 0.0421 | — 0.0011 |
| 3.6 | 0.0401 | — 0.0031 | 0.0431 | — 0.0001 |
| 4.0 | 0.0422 | — 0.0010 | 0.0432 | ± 0.0000 |
| 4.4 | 0.0430 | — 0.0002 | 0.0433 | + 0.0001 |
| 4.6 | 0.0430 | — 0.0002 | 0.0431 | — 0.0001 |
| 4.8 | 0.0431 | — 0.0001 | 0.0432 | ± 0.0000 |
| 5.0 | 0.0432 | ± 0.0000 | 0.0432 | ± 0.0000 |
| 5.2 | 0.0432 | ± 0.0000 | 0.0433 | + 0.0001 |
| 5.4 | 0.0431 | — 0.0001 | 0.0434 | + 0.0002 |
| 5.6 | 0.0433 | + 0.0001 | 0.0435 | + 0.0003 |
| 5.8 | 0.0434 | + 0.0002 | 0.0436 | + 0.0004 |
| 6.0 | 0.0435 | + 0.0003 | 0.0437 | + 0.0005 |

*Separation of thorium from a mixture of cerite earths.*

The reagent and its sodium salt were employed for the separation of thorium from artificial mixtures of thorium-cerium and thorium-cerium-lanthanum in varying proportions. From the preliminary observations, it was found that thorium could be completely separated by these reagents in the same $p_H$ ranges as were found suitable for the individual estimation of thorium. Different quantities of thorium, cerium and lanthanum nitrate solutions were mixed together and each mixture was brought to the definite $p_H$ range, suitable for the particular reagent to be used. Thorium was precipitated as before and the precipitate was washed thoroughly and ignited to the oxide as usual. Beyond a certain ratio of thoria: rare earth oxide in the mixture, double precipitation method was adopted to avoid adsorption. Some of the representative results are recorded in table 3 (p. 351).

Table 3. *Separation of thorium from cerite earths.*

| $ThO_2$ taken g. | $CeO_2$ added g. | $La_2O_3$ added g. | Approx. ratio of thoria: cerite earths | $ThO_2$ obtd. by | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | single pptn. g. | double pptn. g. |
| A. $\beta$-Hydroxyamino-$\beta$-phenylpropionic acid. | | | | | |
| 0.0018 | 0.0127 | — | 1: 7 | 0.0017 | — |
| 0.0018 | 0.0127 | 0.0146 | 1:15 | 0.0018 | — |
| 0.0054 | 0.0762 | 0.0584 | 1:25 | 0.0058 | — |
| 0.0054 | 0.1524 | 0.0876 | 1:44 | — | 0.0056 |
| 0.0018 | 0.0381 | 0.0438 | 1:45 | — | 0.0020 |
| 0.0054 | 0.1524 | 0.1168 | 1:49 | — | 0.0058 |
| B. Na-salt of $\beta$-hydroxyamino-$\beta$-phenylpropionic acid. | | | | | |
| 0.0018 | 0.0127 | — | 1: 7 | 0.0018 | — |
| 0.0018 | 0.0127 | 0.0146 | 1:15 | 0.0019 | — |
| 0.0054 | 0.0762 | 0.0584 | 1:25 | 0.0056 | — |
| 0.0054 | 0.1524 | 0.0876 | 1:44 | — | 0.0057 |
| 0.0018 | 0.0381 | 0.0438 | 1:45 | — | 0.0055 |
| 0.0054 | 0.1524 | 0.1168 | 1:49 | — | 0.0059 |

*Composition of the thorium precipitate.*

Thorium salt of the acid was prepared as before, except that a previously weighed glass sintered crucible replaced the filter paper and the filtration and washing were done with the aid of suction. The precipitate was repeatedly washed with hot water and then with hot 90% ethyl alcohol to remove the free acid. The salt was dried in an electric oven at 110—115° C to a constant weight. Weighed amounts of the dried salts were then ignited to the oxides. From the results it appeared that the dried salt contained in the molecule one thorium atom with three hydroxyl groups and one acid residue. As the thorium salt of the acid is a basic type of compound whose composition is not definite, thorium cannot be determined by direct weighing of the precipitate, and hence, ignition of the precipitate to thoria is essential.

*Effect of foreign ions in the determination of thorium.*

The reagent can separate thorium from a large number of metal ions in the same $p_H$ range suitable for the estimation of thorium. Only cobalt, nickel and manganese require double precipitation, even if present in relatively small amounts. Metals like iron and zirconium interfere and hence thorium cannot be separated from their mixtures. A large amount of uranium can be separated from thorium by double precipitation. Some of the experimental results have been inserted in tables 4 and 5 (p. 352).

Table 4. *Separation of thorium from metal ions:* Thoria present = 0.0432 g.

| Metal oxide | Added amounts g. | Thoria obtained by the reagent g. | Error g. |
|---|---|---|---|
| CaO | 0.2431 | 0.0430 | — 0.0002 |
| SrO | 0.2106 | 0.0431 | — 0.0001 |
| BaO | 0.2347 | 0.0432 | ± 0.0000 |
| ZnO | 0.4214 | 0.0433 | + 0.0001 |
| CdO | 0.3795 | 0.0431 | — 0.0001 |
| MgO | 0.2843 | 0.0432 | ± 0.0000 |
| $Al_2O_3$ | 0.2894 | 0.0433 | + 0.0001 |
| * $Cr_2O_3$ | 0.2173 | 0.0435 | + 0.0003 |
| * NiO | 0.2437 | 0.0436 | + 0.0004 |
| * CoO | 0.1683 | 0.0435 | + 0.0003 |
| * MnO | 0.1542 | 0.0437 | + 0.0005 |
| * CuO | 0.1675 | 0.0434 | + 0.0002 |
| PbO | 0.1432 | 0.0432 | ± 0.0000 |
| SnO | 0.2176 | 0.0433 | + 0.0001 |
| FeO | 0.2465 | 0.0433 | + 0.0001 |
| $TiO_2$ | 0.4272 | 0.0434 | + 0.0002 |

* Indicates double precipitation.

Table 5. *Separation of thorium from uranium:* $ThO_2$ taken = 0.0036 g.

| Expt. no. | $U_3O_8$ added g. | $ThO_2$ obtained by the reagent g. | Approx. ratio of $ThO_2$: $U_3O_8$ |
|---|---|---|---|
| 1. | 0.0224 | 0.0038 | 1: 6 |
| 2. | 0.0896 | 0.0039 | 1: 25 |
| * 3. | 0.1792 | 0.0039 | 1: 50 |
| * 4. | 0.3584 | 0.0040 | 1:100 |
| * 5. | 0.4480 | 0.0058 | 1:125 |

* Indicates double precipitation.

*Separation of thorium from Indian and Brazilian Monazites.*

Sulphuric acid extracts of samples of an Indian and a Brazilian Monazite sand were separately prepared, after removing from them phosphoric acid and zirconium, according to the method of Lakshmana Rao and Raghava Rao[5]. Thorium and rare earths present in the solution were converted into their nitrates. The solution was then made neutral to Congo red with caustic soda solution and thorium was then precipitated from it by the acid. To compare the results, thorium was also estimated in those samples by 2,4-dichlorophenoxyacetic acid[4] (2,4-D). The results are shown in table 6.

Table 6. *Extraction of thorium from monazite sands.*

| Acids employed | Wt. of the sample g. | Wt. of thoria obtd. g. | % recovery of thoria |
|---|---|---|---|
| | A. Indian monazite. | | |
| 2,4-D | 1.120 | 0.0820 | 7.32 |
| ,, | 1.352 | 0.0988 | 7.31 |
| ,, | 1.761 | 0.1290 | 7.32 |
| $\beta$-Hydroxyamino-$\beta$-phenylpropionic-acid. | 1.120 | 0.0818 | 7.30 |
| .. | 1.352 | 0.0990 | 7.32 |
| .. | 1.761 | 0.1290 | 7.32 |
| | B. Brazilian monazite. | | |
| 2,4-D | 1.103 | 0.0497 | 4.50 |
| .. | 1.425 | 0.0640 | 4.49 |
| ,, | 1.694 | 0.0759 | 4.48 |
| $\beta$-Hydroxyamino-$\beta$-phenylpropionic-acid | 1.103 | 0.0496 | 4.49 |
| ,, | 1.425 | 0.0642 | 4.50 |
| ,, | 1.694 | 0.0761 | 4.49 |

## Discussion.

$\beta$-Hydroxyamino-$\beta$-phenylpropionic acid and its sodium salt are equally effective for the precipitation of thorium. For the precipitation of thorium by the free acid, addition of electrolyte like ammonium acetate is essential, whereas its sodium salt in slight excess, can precipitate thorium even in the absence of the electrolyte. From $p_H$ studies, it has been observed that when phenylpropionic acid[2] begins to precipitate thorium completely from 3.6, its hydroxyamino substituted derivative requires a higher $p_H$ viz., 4.8 for the same, though its sodium salt requires the same $p_H$ as that of the phenylpropionic acid. When phenylpropionic acid precipitates thorium from solutions having thoria: cerite earth oxide concentration upto 1:24 by double precipitation, the same can be done by its aminohydroxy substituted compound by single precipitation and that ratio can be increased upto 1:50 by applying double precipitation procedure. Since the amino substituted acid can separate thorium from solutions having $ThO_2$:$U_3O_8$ ratio upto 1:100, by double precipitation, it will be of immense use for the assay of uranium minerals for thorium. In these respects, the hydroxyamino substituted acid is a better reagent than the phenylpropionic acid itself. Mercurous mercury, iron and zirconium are coprecipitated along with thorium by the reagent and hence thorium cannot be separated from those ions.

**Summary.**

$\beta$-Hydroxyamino-$\beta$-phenylpropionic acid and its sodium salt have been successfully utilised as precipitating agents for the gravimetric determination of thorium. The acid can separate thorium from cerite earths from solutions having thoria: earth oxide ratio upto 1:50 by double precipitation procedure. It can also separate thorium from uranium from solutions having thoria: uranium oxide ratio upto 1:100. Excepting mercury(ous), iron(ic) and zirconium, most of other metal ions do not interfere in the determination of thorium by the reagent. As the thorium salt of the acid is a basic type of compound, direct weighing method cannot be applied for the estimation of thorium and the ignition of the precipitate to thoria is essential.

The author wishes to thank Dr. A. K. Ghosal, Principal, Darjeeling Government College and Dr. A. K. Mukherjee, Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta, for their encouragement in the research work and to the Government of India, Ministry of Natural Resources and Scientific Research for a gift of Indian Monazite for analysis.

**References.**

[1] Beamish, F. E., and W. A. E. McBryde: Analyt. Chemistry **26**, 140 (1954). — [2] Datta, S. K., and G. Banerjee: Anal. chim. Acta **12**, 38 (1955). — [3] Datta, S. K., and G. Banerjee: J. Indian chem. Soc. **31**, 149 (1954). — [4] Datta, S. K., and G. Banerjee: J. Indian chem. Soc. **31**, 397 (1954). — [5] Lakshmana Rao, B. R., and Bh. S. V. Raghava Rao: J. Indian chem. Soc. **27**, 457 (1950); cf. Z. analyt. Chem. **134**, 146 (1951/52). — [6] Posner, et al.: Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 4308 (1903); **39**, 3706 (1906). — [7] Rodden, C. J., and J. C. Warf: Natl. Nuclear. Energy Ser., Div. VIII, Vol. I, pp. 160—207, Analytical Chemistry of the Manhattan Project, New York McGraw-Hill Book Co., 1950.

Gurupada Banerjee, M. Sc., Lecturer in Chemistry, Darjeeling Government College, Darjeeling (India).

---

Aus dem Institut für anorganische Technologie und analytische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

# Die komplexometrische Titration von Nickel neben Kobalt und einigen anderen Metallen.

Von

**H. Flaschka und R. Püschel.**

*(Eingegangen am 9. Juli 1955.)*

Den bisher einzigen Weg zu einer komplexometrischen Titration von Nickel neben Kobalt hat Přibil[6] aufgezeigt. Man titriert die Summe Ni + Co und fügt der ammoniakalischen Lösung Wasserstoffperoxyd zu. Während das Nickelkomplexonat unverändert bleibt, wird das zweiwertige Kobalt unter Bildung des tiefblauen Komplexes $CoY'$. $H_2O_2$ oxydiert.

Setzt man der Lösung Kaliumcyanid zu, so reagiert nur das Nickel und eine ihm äquivalente Menge Komplexon wird frei. Diese wird mit Magnesiumsulfat gegen Eriochromschwarz T als Indicator titriert. Die Methode ist wegen der intensiven Eigenfarbe des Kobaltperoxydkomplexes auf Lösungen beschränkt, die nur wenig Kobalt (höchstens 20 mg) enthalten.

Ein völlig anderes Prinzip der Nickelbestimmung wurde bei Untersuchungen gefunden, die darauf ausgingen, einige Metall-Ionen mit hohen Stabilitätskonstanten der Komplexonkomplexe in möglichst stark saurer Lösung hochselektiv zu titrieren, indem ein Komplexonüberschuß mit Wismutnitrat gegen Brenzcatechinviolett bei $p_H$ etwa 2 zurückgemessen wird. Über die Vorteile dieser Art von Indication soll in anderem Zusammenhange berichtet werden. Bei diesen Untersuchungen fiel auf, daß im Gegensatz zu anderen Metallen das Nickel bei Zimmertemperatur durch das Wismut nur sehr langsam aus dem Komplexonkomplex verdrängt wird. Auch Kupfer reagiert relativ langsam. Durch Temperatursteigerung ließ sich die Reaktion jedoch unschwer in einem solchen Maße beschleunigen, daß mit normaler Titrationsgeschwindigkeit gearbeitet werden konnte.

Die Reaktionsträgheit des Nickels, die ja auch bei anderen Komplexreaktionen auftritt, legte nun den Gedanken nahe, einmal das Umgekehrte zu erproben, nämlich durch Abkühlen der Lösung die Reaktionsgeschwindigkeit so sehr zu senken, daß es durch „Einfrieren" des Nickels im Komplexonkomplex praktisch zu einer Fixierung des Metalles kommt. Wenn bei der erniedrigten Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit der übrigen Vorgänge, wie Verdrängung anderer Metalle, Bindung des Wismuts, Indicatorreaktion usw. nicht in einem solchen Maße gesenkt werden, daß eine Titration undurchführbar wird, ist eine neue Möglichkeit zur Bestimmung von Nickel neben anderen Metallen gegeben. Die experimentelle Bearbeitung des Problems hat die gehegten Erwartungen in weitem Umfange bestätigt.

Bringt man eine Komplexon enthaltende Lösung auf $p_H$ etwa 2, versetzt sie mit Brenzcatechinviolett und kühlt anschließend durch Einwerfen von gestoßenem Eis auf 0 °C ab, so läßt sich die Titration des Komplexons mit Wismutnitrat ohne störende Verzögerungserscheinungen durchführen. Auch die Verdrängung einer ganzen Reihe von Metallen verläuft praktisch momentan und man findet alles vorgelegte Komplexon wieder. Mangan und die Erdalkalien werden bei dem eingestellten $p_H$-Wert fast kaum mehr gebunden. Nickel hingegen bleibt vollständig eingefroren; Kupfer geht nur langsam aus dem Komplex. Die Fixierung des Nickels ist so stark, daß aus einer Lösung von Nickelkomplexonat bei Stehenlassen mit dem 50%igen Überschuß an Wismut nach einer halben Stunde erst etwa 2—3% Nickel verdrängt sind.

*Lösungen und Reagentien.*

0,0500 m Komplexonlösung. 18,605 g Dinatriumäthylendiamintetraacetatdihydrat werden in bidestilliertem Wasser zu 1 l gelöst. 0,05 m Wismutnitratlösung. 25 g Wismutnitratpentahydrat (p. a.) werden in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit bidestilliertem Wasser zu 1 l aufgefüllt. Die Lösung soll nach Fertigstellung etwa 0,5—1 n an Salpetersäure sein. Der Titer wird gegen die Komplexonlösung nach dem Verfahren von Malát, Suk u. Ryba[4] unter Verwendung von Brenzcatechinviolett auf Umschlag Blau nach rein Gelb eingestellt.

0,05 m Nickel- und 0,05 m Kobaltnitratlösung. Ungefähr 15,5 g der Nitrate ($6\,H_2O$) werden zu 1 l gelöst. Der genaue Gehalt der Lösungen wird gegen Komplexon mit Murexid als Indicator eingestellt[1].

Brenzcatechinviolett. 0,1 %ige Lösung in Wasser. Murexidindicator. Murexid wird mit trockenem Natriumchlorid (p. a.) 1:200 staubfein verrieben.

Die übrigen Matallsalzlösungen wurden aus Fixanalpräparaten hergestellt.

*Arbeitsvorschrift zur Bestimmung von Nickel neben anderen Metallen.*

Zur schwach sauren Probelösung fügt man etwa 0,5 g festes Ammoniumnitrat und bringt mit verd. Ammoniak (1:1) vorsichtig auf etwa $p_H$ 2 (Indicatorpapier!). Nun fügt man Komplexonmaßlösung in einer Menge zu, die zur Bindung aller vorhandener Metalle (mit Ausnahme Mn, Ca, Mg, Sr, Ba sowie einwertiger Metall-Ionen) ausreicht. Nach erneuter $p_H$-Kontrolle kühlt man die Lösung durch Einbringen von gestoßenem Eis auf den Nullpunkt ab. Eis soll noch bis zum Ende der Titration in der Lösung schwimmen. Nun fügt man 2–3 Tropfen Brenzcatechinviolettlösung zu und titriert unter gutem Schwenken mit Wismutnitratlösung bis zum Auftreten einer violetten oder tiefblauen Färbung. Anschließend bringt man mit Komplexonmaßlösung auf eben rein Gelb.

Der Gesamtverbrauch Komplexon vermindert um den Verbrauch an Wismutlösung (beide auf einheitliche Konzentration umgerechnet) entspricht der vorhandenen Nickelmenge. Der Endpunkt kann mehrmals eingestellt werden, wonach man das Mittel der Ablesungen als Grundlage der Berechnung nimmt. Hierdurch lassen sich Tropfen- und Ablesefehler verringern.

Über Resultate, die nach dieser Vorschrift an reinen Nickellösungen gewonnen wurden, informiert Tab. 1. Wie man sieht, ist die Bestimmung sehr genau und kann unschwer auf etwa 1—2 Tropfen einer 0,05 m Maßlösung ausgeführt werden.

Tabelle 1. *Titration von Nickel in reiner Nickellösung.*

| ml 0,05 m Nickellösung | | | mg Nickel | | |
|---|---|---|---|---|---|
| gegeben | gefunden | Differenz | gegeben | gefunden | Differenz |
| 1,57 | 1,56 | — 0,01 | 4,71 | 4,68 | — 0,03 |
| 2,65 | 2,65 | ± 0,00 | 7,77 | 7,77 | ± 0,00 |
| 3,00 | 3,01 | + 0,01 | 8,80 | 8,83 | + 0,03 |
| 4,30 | 4,30 | ± 0,00 | 12,62 | 12,62 | ± 0,00 |

Titrationen von Nickel neben anderen Metallen sind als Auswahl einer großen Reihe von Versuchen in Tab. 2 zusammengestellt. Die Genauigkeit der Nickelbestimmung wird durch die anwesenden Fremd-Ionen keineswegs beeinflußt. Ergänzend zur Arbeitsvorschrift sei darauf verwiesen, daß in Gegenwart von Kupfer wegen seines verzögerten Austritts aus dem Komplexonat sehr langsam titriert werden muß. Auch empfiehlt es sich, den Endpunkt nur einmal einzustellen und das Wismut in kleinen Portionen zuzugeben.

Es ist wesentlich, daß die anfänglich zugegebene Menge an Komplexon zur Bindung aller Metalle (bis auf die oben angeführten Ausnahmen) ausreicht. Anderenfalls erhält man Unterwerte für das Nickel. Der Grund hierfür dürfte auch wieder in der Reaktionsträgheit des Nickels zu suchen sein. Wenn es auch (log $K$ 18,62[8]) stärker gebunden wird, als die meisten der angeführten Begleitmetalle, so tritt es doch nur so langsam in den Komplex ein, daß das Komplexon vom anderen Metall bevorzugt

Tabelle 2. *Titration von Nickel neben nicht störenden Metallen.*

| Fremdmetall in mg | ml 0,05 m Nickellösung | | | mg Nickel | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | gegeben | gefunden | Differenz | gegeben | gefunden | Differenz |
| 40 Mg | 3,45 | 3,47 | + 0,02 | 10,12 | 10,18 | + 0,06 |
| 80 Ca | 2,54 | 2,54 | ± 0,00 | 7,45 | 7,45 | ± 0,00 |
| 60 Sr | 4,12 | 4,09 | — 0,03 | 12,09 | 12,00 | — 0,09 |
| 120 Ba | 3,42 | 3,44 | + 0,02 | 10,03 | 10,09 | + 0,06 |
| 55 Mn | 3,76 | 3,77 | + 0,01 | 11,03 | 11,06 | + 0,03 |
| 10 Cr | 2,65 | 2,66 | + 0,01 | 7,77 | 7,80 | + 0,03 |
| 20 Pb | 4,15 | 4,14 | — 0,01 | 12,18 | 12,15 | — 0,03 |
| 30 Hg | 3,82 | 3,83 | + 0,01 | 11,21 | 11,24 | + 0,03 |
| 7 Zn | 2,07 | 2,06 | — 0,01 | 6,07 | 6,04 | — 0,03 |
| 30 Cd | 3,72 | 3,69 | — 0,03 | 10,91 | 10,82 | — 0,09 |
| 10 Cu | 3,45 | 3,44 | — 0,01 | 10,12 | 10,09 | — 0,03 |
| 60 Co | 2,59 | 2,59 | ± 0.00 | 7,60 | 7,60 | ± 0,00 |
| 20 As | 3,05 | 3,04 | — 0,01 | 8,95 | 8,92 | — 0,03 |

gebunden wird. Es wurde versucht, bei Unterschuß von Komplexon bezüglich der Gesamtmetalle, die gesamte Nickelmenge in den Komplex zu bringen, indem die Lösung erst einmal erwärmt wurde. Allein auch dann ergab die Titration nach Eiskühlung Unterwerte. Dies mag darin begründet sein, daß die Unterschiede in den Stabilitätskonstanten zu gering sind, um eine vollständige Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten des Nickels zu ermöglichen. Daß der temperaturbedingte Einfrierreffekt das tatsächliche Prinzip der Titration ist, mag daraus erhellen, daß die Nickelbestimmung auch neben Quecksilber mit der viel höheren Konstante von log $K$ 21,8[8] durchführbar ist. Quecksilberkomplexonat reagiert auch beim Nullpunkt momentan mit Wismut. Das schwächer gebundene aber träge reagierende Aluminium (log $K$ 16,13) hingegen stört.

Es stören ferner $Fe^{3+}$, In, Ga, Bi und Th, die voll mittitriert werden. Zirkon reagiert mit dem Indicator auch in Gegenwart von Komplexon. $Fe^{2+}$ wird in Gegenwart von Komplexon leicht oxydiert und stört auch. Ebenso wie Aluminium bleibt auch Antimon z. T. im Komplex. $Cr^{3+}$ stört nur in großen Mengen durch seine Eigenfarbe; in den Komplex geht es erst bei längerem Kochen.

Soweit bisher geprüft, kann die Bestimmung des Nickels durchgeführt werden neben Alkalien, Ammoniak, Erdalkalien, Mn, Zn, Cd, Cu, Co, Pb, Hg, Cr, As, Ag, Tl.

Störungen durch Anionen treten auf bei Wein-, Citronen-, Oxal-, Flußsäure usw., die ebenfalls Komplexe bilden. Größere Mengen Chlorid können zur Hydrolyse des zutropfenden Wismutnitrates führen[7].

Natürlich kann man die Titration auch so vornehmen, daß erst einmal in ammoniakalischem Medium die Summe Nickel plus Fremdmetall ermittelt und anschließend unter Eiskühlung in saurer Lösung der ans Fremdmetall gebundene Anteil Komplexon mit Wismut zurücktitriert wird. Der Gehalt an Fremdmetall ergibt sich aus der Differenz. Viele Metalle lassen sich ja ebenfalls mit Brenzcatechin in ammoniakalischem Medium titrieren[5]. Auch ist die Aufschlüsselung von drei und mehr Metallen unter geeigneter Kombination mit bekannten Komplexonmethoden möglich. Als Beispiel sei auf die Kombination Ni, Co, Zn, Pb hingewiesen. In einem Teil der Lösung titriert man die Summe aller Metalle. In einem zweiten Aliquoten bestimmt man in Gegenwart von Cyanid und Tartrat das Blei gegen Eriochromschwarz T[2]. Dann demaskiert man das Zink mit Formaldehyd und titriert es[3]. In einem dritten Teil ermittelt man nach der neuen Methode das Nickel. Kobalt ergibt sich aus der Differenz.

Hier sei lediglich die Bestimmung von Kobalt und Nickel nebeneinander in einer Lösung näher beschrieben.

*Arbeitsvorschrift zur Bestimmung von Nickel und Kobalt.*

Die neutrale oder schwach saure Probelösung wird mit 0,5 g festem Ammoniumnitrat versetzt und ammoniakalisch gemacht. Nun setzt man etwas Murexidindicator zu und titriert mit Komplexon die Summe Ni + Co zum Umschlag Gelb nach tief Blauviolett. Dann bringt man durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Salpetersäure auf $p_H$ 2 und zerstört das Murexid durch Einbringen einiger Kriställchen Ammoniumpersulfat. Nach Zugabe von Brenzcatechinviolett und Eis verfährt man wie oben angegeben weiter. Aus den Verbrauchen von Komplexon und Wismut erhält man den Nickelwert. Kobalt ergibt sich als Differenz aus der Summentitration.

Wie Malát u. Mitarb.[5] gezeigt haben, lassen sich Nickel und Kobalt in ammoniakalischer Lösung auch gegen Brenzcatechinviolett titrieren. Dies vereinfacht das Verfahren, allein der Umschlag ist nicht so scharf wie bei Murexid und es bedarf auch einer genaueren Einstellung des Alkalitätswertes. Es ergibt sich folgende *Variante*.

Die Probe wird mit 0,5 g festem Ammoniumnitrat und 2—3 Tropfen Brenzcatechinviolettlösung versetzt. Nun fügt man tropfenweise unter gutem Schwenken Ammoniak (1:1) zu, bis der Indicator nach rein Kornblumenblau umschlägt. Man beginnt mit Komplexonlösung zu titrieren und beobachtet die Einfallsstelle der Tropfen. Tritt dort eine gelbe Färbung auf, so muß noch etwas Ammoniak zugesetzt werden. Ist die Einfallsstelle violett, so titriert man bis zum Farbwechsel Blau nach Violett. Anschließend versetzt man tropfenweise mit verdünnter Salpetersäure bis der Indicator nach Gelb umschlägt ($p_H$ 2, Kontrolle) und verfährt weiter wie oben angeführt.

Das Verfahren bedarf einiger Übung, gibt aber sehr gute Resultate und hat den Vorteil, daß die Titrations-$p_H$-Werte mit dem komplexometrischen Indicator eingestellt werden können. Über die Bestimmung von Nickel und Kobalt in einer Lösung ist in Tab. 3 berichtet. Naturgemäß sind die Schwankungen des Kobalts etwas größer, da im ungünstigen Falle ihm die Summe der Fehler zweier Titrationen angelastet werden. Sie überschreiten aber keinesfalls Bruchteile eines Milligramms.

Tabelle 3. *Bestimmung von Nickel und Kobalt.*

| Gegeben | | Gefunden | | Differenz | |
|---|---|---|---|---|---|
| mg Ni | mg Co | mg Ni | mg Co | mg Ni | mg Co |
| 4,28 | 6,71 | 4,28 | 6,71 | ± 0,00 | ± 0,00 |
| 4,46 | 5,15 | 4,49 | 5,12 | + 0,03 | — 0,03 |
| 5,90 | 5,89 | 5,87 | 6,01 | — 0,03 | + 0,12 |
| 10,30 | 1,65 | 10,30 | 1,53 | ± 0,00 | — 0,12 |

Das neue Verfahren hat den Vorteil hoher Selektivität und arbeitet störungsfreier als Titrationen in ammoniakalischem Medium, wo ja auch Erdalkalispuren mittitriert werden. Die Umschläge sind äußerst scharf. Es besteht keine Beschränkung der Kobaltmenge, da die Eigenfarbe des zweiwertigen Kobalts relativ gering ist und durch stärkere Verdünnung ausgeschaltet werden kann (vgl. Tab. 2 mit 60 mg Co).

Die Fa. Chemapol, Prag, stellte uns Brenzcatechinviolett zur Verfügung. Die Fa. Riedel-de Haën, Seelze Hann., überließ uns zahlreiche der sonst benötigten Reagentien. Den Genannten für ihre Unterstützung auch an dieser Stelle bestens zu danken, ist gerne erfüllte Pflicht.

## Zusammenfassung.

Versetzt man eine Nickellösung mit Komplexonüberschuß, so kann dieser bei etwa $p_H$ 2 in eisgekühlter Lösung mit Wismutnitratlösung gegen Brenzcatechinviolett als Indicator zurückgemessen werden. Nickel, das sich allgemein bei Komplexreaktionen träge benimmt, wird bei der niedrigen Temperatur im Komplexonat eingefroren. Die Nickelbestimmung kann neben Alkalien, Erdalkalien, Mn, Zn, Cd, Co, Hg, Cu, Cr, Pb, As, Ag, Tl durchgeführt werden. Fe, In, Ga, Bi und Th werden mittitriert. Al und Sb gehen nur langsam aus dem Komplex und stören. Die Bestimmung von Nickel und Kobalt in einer Lösung wird beschrieben. Auf die Möglichkeit, durch geeignete Kombination der neuen Methode mit bekannten Komplexonverfahren in einer Lösung drei und auch mehr Metalle zu bestimmen wird verwiesen. Die Bestimmung ist sehr genau und kann, wie den Beleganalysen zu entnehmen ist, mit einer Fehlerbreite von nur 1—2 Tropfen einer 0,05 m Lösung ausgeführt werden.

### Literatur.

[1] Flaschka, H.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 38 (1952): vgl. diese Z. **137**, 453 (1953). — [2] Flaschka, H., u. F. Huditz: diese Z. **137**, 172 (1953). — [3] Flaschka, H.: diese Z. **138**, 332 (1953). — [4] Malát, M., V. Suk u. O. Ryba: Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 25 (1954); vgl. diese Z. **144**, 40 (1955). — [5] Malát, M., V. Suk u. A. Jeníčková: Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 1156 (1954); vgl. diese Z. **145**, 201 (1955). — [6] Přibil, R.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 1171 (1954); vgl. diese Z. **145**, 299 (1955). — [7] Přibil, R.: Komplexometrie, Chemapol, Prag, 1954. — [8] Schwarzenbach, G.: Die komplexometrische Titration, S. 7. F. Enke, Stuttgart, 1954.


Priv.-Doz. Dr. H. Flaschka, Graz, Österreich, Schillerplatz 9.

# Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

## IV. Spezielle analytische Methoden.

### 2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

**Eisen und Stahl.** *Zur Halbmikrobestimmung des Kohlenstoffs in kohlenstoffarmen Stählen* empfehlen P. Flament und J. Marot[1] eine Modifikation des im Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf entwickelten Apparates. Die Stahlprobe wird im Sauerstoffstrom bei 1200° C verbrannt, das entweichende Gas, welches $SO_2$, $SO_3$, $H_2O$, $CO_2$ und $O_2$ enthält, wird zur Entfernung der Schwefelverbindungen durch eine saure Dichromatlösung geleitet und dann werden $H_2O$ und $CO_2$ mit flüssiger Luft ausgefroren. Nach beendeter Verbrennung wird das Kohlendioxyd in eine zweite Falle sublimiert und dabei vom Wasser abgetrennt. Anschließend wird es wieder vergast und sein Volumen über Quecksilber gemessen. Der zur Verbrennung dienende Sauerstoff wird zunächst zur Reinigung durch Dichromatlösung (100 g $K_2Cr_2O_7$, 120 ml $H_2SO_4$, 700 ml $H_2O$) geleitet und dann über Magnesiumperchlorat getrocknet. Eine Analyse nimmt etwa 30 min in Anspruch (Zeichnung der Apparatur im Original). — Die Verff. untersuchten alle Fehlerquellen des Analysenverfahrens sehr genau. Der Blindwert, der durch die toten Räume der Apparatur, die Gasabgabe der (vorher ausgekühlten) Apparatur und des Schiffchens, sowie durch den Zinnzuschlag verursacht wird, entspricht etwa $0{,}05 \cdot 10^{-3}$ g C. Bei kleinen Einwaagen und niedrigem C-Gehalt ist der Blindwert wohl zu berücksichtigen. Die Grenze der Anwendbarkeit des Verfahrens liegt bei C-Gehalten von etwa 0,01% C und Einwaagen von 50 mg. Die Analysenzahlen sind dann noch sehr gut reproduzierbar. Für die aus Stählen isolierten Carbide genügen unter gewissen Vorsichtsmaßregeln noch Einwaagen von 5—10 mg. G. Denk.

*Mit den verschiedenen Bestimmungsmethoden für extrem niedrige Kohlenstoffgehalte in Stählen* setzt sich L. Wetternik[2] auseinander. Die gravimetrische Halb-

[1] Rev. Métallurgie **51**, 702–708 (1954). Section Hainaut du Centre National de Recherches Métallurgiques.

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 509–521. Gebr. Böhler & Co., A G, Kapfenberg (Steiermark).

mikromethode nach P. Klinger, W. Koch und G. Blaschczyk[1] läßt zwar bei 0,02% C eine Genauigkeit von ± 10% erreichen, ist aber sehr zeitraubend. Das Verbrennungsverfahren nach T. D. Yensen[2], bei dem der Kohlenstoff bei geringem Sauerstoffdruck verbrannt, die entstandene Kohlensäure ausgefroren, der Sauerstoffüberschuß abgepumpt und dann aus dem Druck des wiederverdampften Kohlendioxyds bei einem konstanten Volumen der Kohlenstoffgehalt errechnet wird, hat nur einen Fehler von 1%, ist aber apparativ sehr kostspielig. Ähnlich genau ist das konduktometrische Verfahren von E. L. Bennet, J. H. Harley und R. M. Fowler[3], das bei C-Gehalten unter 0,05% auf ± 0,0005% genau arbeitet. Der Verf. verbessert die coulometrische Methode nach W. Oelsen, H. Haase und G. Graue[4] und beschreibt Abänderungen an der von der Fa. Ströhlein, Düsseldorf, gefertigten Apparatur. Als Anzeigegerät wird an Stelle des Spiegelgalvanometers ein Philips-ph-Meter mit magischem Auge verwendet. Durch Vergrößerung der Länge des Absorptionsgefäßes auf 170 mm, Verwendung eines Magnetrührers, Veränderung der Indicatorelektrode, Verhinderung von Diffusionen im Stromschlüssel und Anodenröhrchen durch Gelatinierung und Kollodiumüberzug konnte eine einwandfreie Potentialkonstanz erzielt werden. — *Ausführung.* Die Probe wird im geglühten Schiffchen im kalten Teil des Rohres eingesetzt und das Rohr verschlossen. Das Potential wird auf 15 bis 30 mV durch kurzzeitige Elektrolyse eingestellt und laufend kontrolliert. Hierdurch wird eingebrachtes $CO_2$ berücksichtigt. Jetzt wird wieder elektrolysiert und Bariumhydroxyd vorentwickelt, so daß zur Endtitration nur etwa 2000 mA sec nötig sind und die Probe jetzt unter genauer Beachtung der Verbrennungsbedingungen vollständig verbrannt. Dann wird am Potentiometer gemessen, ob 120 mV nicht überschritten und ob bereits konstante Anzeige erreicht wurden. Anschließend wird nun wieder mit 10 mA auf 15—30 mV zurückelektrolysiert. Die Berechnung erfolgt nach folgender Formel: % C = sec × A · 0,0062 Einwaage. Beleganalysen von Proben mit 0,002 bis 0,05% C zeigten einen maximalen Fehler von 0,0003 bis 0,002%. Somit kann die Methode als zuverlässig betrachtet werden. H. Pohl.

*Zur spektrophotometrischen Bestimmung von gebundenem Kohlenstoff in Eisen* löst man nach einem Vorschlag von H. Newberg[5] die Probe (0,5 g) in 20 ml Salpetersäure (1:2), erwarmt, setzt 4 Tropfen Flußsäure zu, erhitzt weiter bis alles gelost ist, kuhlt ab und verdünnt auf 250 ml. Man colorimetriert nun bei 375 mμ unter Verwendung von 1:20 verdünnter Salpetersäure als Vergleichslösung. Durch Molybdän wird die Bestimmung wegen der Färbung dieses Ions gestört.
K. Brodersen.

*Die Bestimmung von Kohlenstoff und Schwefel in Eisenmetallen* wird von A. C. Holler, R. Klinkenberg, C. Friedman und W. K. Aites[6] als kombinierte Methode beschrieben, wobei der Schwefel acidimetrisch oder jodometrisch, der Kohlenstoff gravimetrisch erfaßt wird. — Zur Verbrennung im Sauerstoffstrom (600 ml/min) bei über 1650 °C dient ein Lindberg-Hochfrequenzofen Modell Li-500 A (Lindberg Engineering Co., Chicago, Ill.). Die aus diesem Verbrennungsofen aus-

[1] Techn. Mitt. Krupp A., Forschungsber. **3**, 255 (1940).
[2] Trans. Amer. electrochem. Soc. **37**, 227 (1920); vgl. diese Z. **85**, 86 (1931).
[3] Analyt. Chemistry **22**, 445 (1950); vgl. diese Z. **133**, 235 (1951).
[4] Arch. Eisenhüttenwes. **22**, 225 (1951); vgl. auch W. Oelsen, G. Graue und H. Haase: Angew. Chem. **63**, 557 (1951); vgl. diese Z. **140**, 309 (1953).
[5] Chemist-Analyst **43**, 93 (1954). Intern. Harvester Co., East Moline, Ill. (USA).
[6] Analyt. Chemistry **26**, 1658—1661 (1954). Twin City Testing a. Ing. Labs., St. Paul, Min., u. Westinghouse Air Brake Co., Wilmerding, Pa. (USA).

tretenden Gase (Abb. 1, *A*) strömen in das kombinierte Absorptions- und Titrationsgefäß für Schwefel *B*, passieren die mit konz. Schwefelsäure versehene Gaswaschflasche *F*, dann einen mit Magnesiumperchlorat beschickten Absorptionsturm *G* und gelangen schließlich in das zur Absorption des Kohlendioxyds dienende Gefäß *H*, dessen unterer Teil mit Ascarit und dessen oberer Teil mit Anhydron gefüllt ist. Am Ende der Apparatur befindet sich ein Strömungsmesser *I*. — Bei der Analyse von Gußeisen wird ein mit einem Spezialkatalysator („Monolyzer" [Mischung von Ag-, Cu-, Co- und Ni-Oxyden], Lindberg Eng. Co.,) versehener Turm zwischen *G* und *H* geschaltet, um etwa auftretendes Kohlenmonoxyd in Kohlendioxyd überzuführen. — Nach der *Verbrennung* entfernt man das $CO_2$-Absorptionsgefäß *H* und titriert die gebildete Schwefelsäure in *B*, das mit $H_2O_2$-Lösung beschickt war, mit Standardnatronlauge gegen Bromkresolgrün als Indicator. Hier-

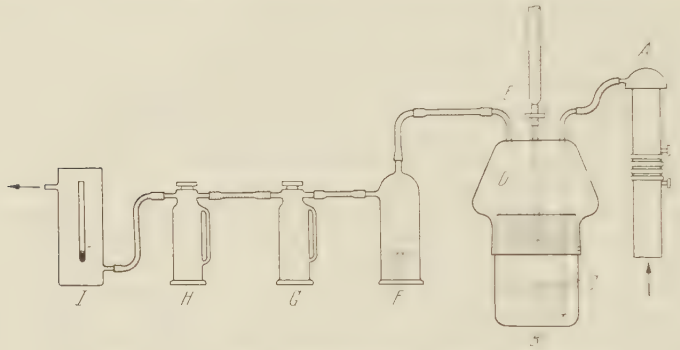



Abb. 1. Apparat zur C- und S-Bestimmung nach Holler u. Mitarb.

auf wägt man *H*. Bei der jodometrischen Schwefelbestimmung wird das Schwefeldioxyd in dem Maße als es in das mit verdünnter Salzsäure, Jodkalium und Stärke beschickte Gefäß *B* eintritt, mit Standardjodatlösung titriert. Th. Breyhan.

*Zur Schnellbestimmung des Siliciums in Stählen* schlagen R. Desguin und R. Boulin[1] das Element aus salpetersaurer Lösung nach einem von H. Gotô und Y. Kakita[2] beschriebenen Verfahren als $K_2SiF_6$ nieder und titrieren den Niederschlag mit Natronlauge nach der Gleichung: $K_2SiF_6 - 4\,NaOH = 2\,KF + 4\,NaF + Si(OH)_4$. Der Zeitbedarf beträgt etwa 30 min. — *Ausführung.* In einer Schale aus Pyrexglas werden 3 g der Probe mit 60 ml Salpetersäure (D 1,38) unter Erwärmen gelöst. Nach dem Abkühlen gibt man in einem Becherglas aus Polystyrol 7 ml Salpetersäure (1,38) dazu, verdünnt auf etwa 80 ml und versetzt mit 10 ml 40%iger Flußsäure und 6 g KCl. Durch Rühren mit einem Rührer aus Plexiglas wird die Abscheidung des Niederschlags beschleunigt. Nach dem Erkalten saugt man unter Zufügen von Filterschleim durch ein Plexiglasfilter ab, wäscht mit gesättigter KCl-Lösung, bringt den Niederschlag in ein Pyrexbecherglas, gibt 50 ml warmes Wasser dazu und titriert bei 80° C je nach der Si-Menge (0,5—1,5 %) mit 0,1—0,5 n Natronlauge gegen einen Mischindicator aus 1 Teil Bromthymolblau und 1 Teil Phenolrot (beide in 1%iger wäßriger Lösung). Mit den Reagentien wird ein Blindwert ermittelt. G. Denk.

---

[1] Chim. analytique **36**, 245–246 (1954). IRSID, Saint-Germain-en-Laye (Frankr.).
[2] Sci. Rep. Tôhoku Univ., Sect. A, **1** 175 (1949); vergl. diese Z. **135**, 136 (1952).

Durch oscillographische Polarographie gelingt die *Titanbestimmung* nach Ja. P. Gochštejn, S. I. Sinjakova und V. D. Juchtanova[1] auch in Gegenwart von Eisen und Vanadium, wogegen diese beiden Elemente bei Anwendung eines üblichen Polarographen vor der Titanbestimmung abgetrennt werden müssen. Die Konzentration an Eisen darf 100mal, die Konzentration an Vanadium 20mal größer sein als die Titankonzentration. Auch Chrom und Nickel stören die Bestimmung nicht. Dagegen beeinflußt gleichzeitig vorhandenes Molybdän das Verhältnis zwischen Titankonzentration und Stromstärke. Trotzdem ist bei bekanntem Molybdängehalt die Titanbestimmung möglich, wenn man die Stromstärken mit Hilfe einer Eichkurve auswertet, die bei gleicher Molybdänkonzentration, wie sie in der Probelösung vorliegt, aufgenommen wurde. Man arbeitet in 1 n schwefelsaurer Lösung, die mit Natriumoxalat gesättigt ist. Im Gegensatz zu den Tartrat- und Citratkomplexen des Titans ist der Oxalatkomplex in so stark saurer Lösung beständig und zur polarographischen Bestimmung geeignet. Die verwendete Apparatur ist im wesentlichen von Ja. P. Gochštejn und Surkow[2] beschrieben worden. Im Original sind nähere Daten über die Durchführung der Bestimmung und Photographien der oscillographischen Kurven enthalten. Eine *Titanbestimmung in Stahl* erfordert 20 min. Die mitgeteilten Ergebnisse (0,03—0,4% Ti) stimmen mit den auf colorimetrischem oder gravimetrischem Weg gefundenen Werten gut überein. W. Antoni.

*Zur Vanadiumbestimmung im Stahl* verwenden R. Rosotte und E. Jaudon[3] das Verfahren von G. Jantsch und F. Zemek[4], das auf der Umsetzung $V^{4+} + Fe^{3+} \rightarrow V^{5+} + Fe^{2+}$ in alkalischer Lösung und photometrischer Bestimmung des entstandenen $Fe^{II}$ mit o-Phenanthrolin beruht. Die Verff. geben folgende *Arbeitsvorschrift:* 1 g Einwaage wird in 20 ml Schwefelsäure (1:4) und einigen Tropfen konz. Salpetersäure gelöst, bis zum Rauchen erhitzt und abgekühlt. Man nimmt mit 30 ml heißem Wasser auf, filtriert, wäscht aus und elektrolysiert anschließend an der Hg-Kathode das Eisen völlig heraus. Den Elektrolyten überführt man gemäß der Konzentration in einen 100—250 ml-Meßkolben, fügt 10 ml konz. Ammoniak zu, füllt bis zur Marke auf und filtriert partiell. Man entnimmt einen aliquoten Teil mit 10—40 $\mu$g V und gibt ihn in einen 50 ml-Meßkolben, in den man nacheinander 1 ml $FeCl_3$-Lösung (100 $\mu$g Fe ml), 5 ml 0,5%ige o-Phenanthrolinlösung und 10 ml 2%ige Ammoniumacetatlösung zusetzt und anschließend mit Ammoniak gegen $p_H$-Papier auf einen $p_H$-Wert zwischen 5 und 6 einstellt. Man füllt bis zur Marke auf und bestimmt nach 1 Std Wartezeit bei 520 m$\mu$ die Absorption. Die Eichkurve wird mit Vanadintestlösung (von 0—40 $\mu$g $V^{IV}$) unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. Vergleichsanalysen an einer Stahlprobe mit etwa 0,160% Vanadin zeigten zwischen potentiometrisch und photometrisch gefundenen Werten nach der Phosphor-Wolfram-Vanadatmethode und dem vorherbeschriebenen Verfahren sehr gute Übereinstimmung.

*Zur photometrischen Schnellbestimmung höherer Chromgehalte (0,5—30% Cr) in legierten Stählen oder Bronzen* eignet sich nach M. D. Kahn und F. J. Moyer[5] die Messung der Absorption der grünen Chrom(III)-lösung bei 585 m$\mu$. Anwesendes Kupfer wird mit Zink metallisch abgeschieden. Zusatz von $H_2O_2$ beseitigt Störungen

[1] Ž. anal. Chim. 9, 255—264 (1954) [Russisch]. Inst. f. Geochem. u. analyt. Chem. „V. I. Vernadskij" Akad. Wiss. UdSSR Moskau.

[2] Ž. anal. Chim. 8, 323 (1953) [Russisch].

[3] Chim. analytique 36, 160—161 (1954). Inst. Rech. Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye (Frankreich).

[4] Diese Z. 139, 249 (1953).

[5] Analyt. Chemistry 26, 1371—1373 (1954). Specialloy, Inc., Chicago, Ill. (USA).

durch Molybdän, Zusatz von $H_3PO_4$ die Störungen durch Eisen (III). Nickel verursacht in einem weiten Konzentrationsbereich um einen konstanten Wert zu hohe Resultate. Der Fehler wird durch Nickelzusatz bei Anfertigung der Eichkurve ausgeschaltet. C, Mn, P, S, V, Ti, Sn, Pb, Zn, Al, Cd, Nb, Ta, Se in den vorkommenden Gehalten und Co bis 0,5% stören nicht. Die Färbung ist etwa 6 Stunden konstant. — *Ausführung.* 1. *Legierte Stähle.* Eine Einwaage mit 10—150 mg Cr-Gehalt wird mit 10 ml konz. Salpetersäure und 10 ml konz. Salzsäure gelöst, dann mit 10 ml 70%iger Überchlorsäure versetzt und solange erhitzt, bis alles Cr in die 6wertige Stufe übergeführt ist. Man läßt etwas abkühlen und löst die ausgeschiedenen Salze mit 70 ml Wasser. Falls größere Mengen Wolfram- oder Kieselsäure abgeschieden sind, wird filtriert und ausgewaschen. Zum Filtrat fügt man 10 ml konz. Schwefelsäure, 15—30 g reinste Zinkgranalien und läßt 12—17 min reduzieren. Man filtriert und wäscht zweimal mit Wasser aus. Das Filtrat wird mit 4 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd versetzt und 3 min gekocht. Dann fügt man 4 ml konz. Phosphorsäure zu, füllt im 200 ml-Meßkolben zur Marke auf und bestimmt die Absorption gegen Wasser bei 585 mμ. — 2. *Bronzen.* Man versetzt die Einwaage (mit 10—150 mg Cr) für je 2 g Material mit 20 ml Salpetersäure (1:1) und 10 ml 70%iger Überchlorsäure und erhitzt, bis alles Chrom oxydiert ist. Anschließend wird wie oben beschrieben reduziert. Man erhitzt bis zum Zusammenballen des Kupfers, filtriert notfalls zweimal unter Zusatz von Filterbrei in einen 200 ml-Meßkolben, wäscht aus und verfährt weiter wie oben beschrieben. — Die Eichkurven für Ni-freien Stahl, Ni-Stähle und Bronzen werden durch Einwaagen von Standardproben unter Zusatz von Chromtestlösung aus Ferrochrom-Standardproben aufgestellt. Für hochnickelhaltige Stähle werden jeweils 200 mg Ni (40% bei 0,5 g Einwaage) in Form einer Testlösung zugesetzt. Kontrollanalysen an einer Reihe verschiedener Standardproben zeigten gute Übereinstimmung mit den Sollwerten. H. Pohl.

*Eine mikromaßanalytische Methode der Manganbestimmung*, die für *Stahlanalysen* geeignet ist, beschreiben H. Flaschka, A. M. Amin und R. Zaki[1]. Man fällt das störende Eisen, Aluminium und Phosphat mit Zinkoxyd aus, fügt zum Filtrat zur Maskierung von Zink, Nickel, Kobalt, Kupfer und Cadmium Cyanid zu und titriert anschließend das Mangan *komplexometrisch*[2]. Mn wird durch ZnO in Gegenwart großer Mengen Eisen nicht adsorbiert. — *Ausführung.* Man löst soviel Probesubstanz, daß 0,3 bis 0,5 mg Mn vorliegen, gibt solange Portionen von je 0,1 g Zinkoxyd zu, bis die Fällung der störenden Ionen quantitativ ist, schüttelt 2 min lang, filtriert durch einen Porzellanfiltertiegel B 2, wäscht 2mal mit je 1 ml Wasser, gibt 0,1 g Kaliumcyanid, 0,1 g Seignettesalz und 0,1 g Ascorbinsäure zum Filtrat, fügt 2 ml Pufferlösung (13,5 g $NH_4Cl$ und 88 ml konz. Ammoniak in 250 ml) und genügend Indicatorpulver (1 Teil Eriochromschwarz T — 400 Teile Kochsalz) zur kräftigen Färbung zu, erhitzt auf 70 bis 80° C und titriert mit 0,01 m Komplexon-III-lösung bis zum Farbwechsel von Weinrot nach Blau. K. Brodersen.

**Eine chemische Methode zur Untersuchung von Nickel-Skelettkatalysatoren,** die durch Behandlung von Ni-Al-Legierung (1:1) mit 20%iger Natronlauge bei 100—105° C hergestellt werden, beschreiben L. C. Frejdlin und K. G. Rudneva[3]. Zur Beurteilung der Katalysatoren dient die Bestimmung des maximalen Gehaltes an chemisch wirksamem Wasserstoff und die Bestimmung der Hydrierungsgeschwindigkeit. Der Gehalt an chemisch wirksamem Wasserstoff deckt sich nicht

[1] Chemist-Analyst **43**, 67—69 (1954). Univ. Graz und Univ. Giza (Ägypten).

[2] H. Flaschka, u. A. M. Amin: Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 414; vgl. diese Z. **143**, 217 (1954).

[3] Isw. Akad. Nauk SSSR. Otdel. Chim. **123**, (Nachr. Akad. Wiss., Abt. chem. W.) **1954**, 491—496 [Russisch].

mit dem Gesamtwasserstoffgehalt, den man durch Abpumpen des auf höhere Temperatur erhitzten Katalysators auf rein physikalischem Wege finden kann. Die zu untersuchende Probe wird in einer Hydrierente vollständig mit Wasserstoff gesättigt und dann unter Stickstoffatmosphäre mit 3%iger Benzochinonlösung in Dioxan 2 Std bei 20° C geschüttelt. Hierauf wird der Katalysator abfiltriert und 5—6mal mit Dioxan zur vollständigen Entfernung des Benzochinons und seiner Hydrierungsprodukte ausgewaschen. In diesem Filtrat, einschließlich der Waschflüssigkeit, bestimmt man die Menge des unveränderten Benzochinons. Der Katalysator wird durch diese Operation vollständig unwirksam und nimmt keinen Wasserstoff mehr auf. Die Aktivität eines Katalysators wird durch Messen der Geschwindigkeit des Wasserstoffverbrauchs bei der Hydrierung von Vinylphenyläther bestimmt. Etwa 2 g des als waßrige Paste aufbewahrten Katalysators schüttelt man in Wasserstoffatmosphäre unter festgelegten Bedingungen mit 0,2495 g Vinylphenyläther in Äthylalkohollösung. Die Abnahme der Wasserstoffmenge wird stündlich abgelesen. Die Hydrierungsgeschwindigkeit ist nur bei genügend kräftigem Schütteln (mechanisch, bei festgelegter Frequenz und Amplitude) von Form und Größe der Ente unabhängig. Bei Verwendung eines gut wirksamen Katalysators sinkt der Wasserstoffverbrauch in 4 Std fast bis Null ab. W. Antoni.

**Zur Bestimmung hoher Nickelgehalte in Legierungen (Monelmetall)** photometrieren W. Nielsch und G. Boltz[1] den Nickelkomplex der Äthylendiamintetraessigsäure, der bei $p_H$ 1—5 ein flaches Absorptionsmaximum zwischen 580 und 700 mμ hat. Die bei $p_H$ 4,55—6,82 gemessenen Extinktionen folgen dem Lambert-Beerschen Gesetz über den Konzentrationsbereich von 0,4—50 mg Ni/ml und werden von gleichzeitig anwesenden, farblosen Anionen und Komplexbildnern (Acetat, Sulfat, Nitrat, Bromid, Tartrat, Borat) sowie von überschüssigem Reagens und von Natrium- und Kalium-Ionen nicht beeinflußt. In Gegenwart von Ammonium-Ionen bzw. Ammoniak und bei höheren $p_H$-Werten treten infolge Umlagerung des Komplexes erhebliche Störungen auf. H. Specker.

**Zur Bestimmung von Wismut in metallurgischen Produkten** empfehlen J. Kinnunen und B. Wennerstrand[2] 2 Verfahren, bei denen Komplexon III (Äthylendiamintetraacetat) zur Anwendung kommt. Bei dem *colorimetrischen* Verfahren mit Diäthyldithiocarbaminat[3] dient Komplexon zur Maskierung von anwesendem Blei, bei dem *maßanalytischen* Verfahren wird mit Komplexonlösung unter Verwendung von Brenzcatechinviolett als Indicator[4] titriert. Als Indicatoren können auch Kaliumjodid (bei $p_H$ 3—4), Thioharnstoff ($p_H$ 1,1—2,3) oder Rhodanid ($p_H$ 0,5—1,5) dienen. — *Colorimetrische Bestimmung.* Man löst 0,5—5,0 g der zu untersuchenden Legierung in konz. Salpetersäure, verdünnt mit Wasser, gibt 3—5 g Weinsäure zu, neutralisiert mit konz. Ammoniak, gibt 5—10 ml Ammoniak im Überschuß zu, versetzt mit 20%iger Kaliumcyanidlösung bis die blaue Farbe des Kupfer-Ions verschwindet, fügt weitere 5 ml zu, versetzt nun mit einem Überschuß 0,1 m Komplexon III-lösung und 2 ml 2%iger Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung und extrahiert 2mal mit je 10 ml Chloroform. Nach dem Auffüllen mit Chloroform auf 25 ml colorimetriert man bei 420 mμ. — *Maßanalytische Bestimmung.*

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 367—375 (1954). Fürstlich-Hohenzollernsche Hüttenverwaltung, Lauchertal/Hohenzollern.

[2] Chemist-Analyst **43**, 88—89 (1954). Outokumpu Oy, Metallwerke, Pori (Finnl.).

[3] Lacoste, R. J., M. H. Earing und S. E. Wiberly: Analyt Chemistry **23**, 871 (1951); vgl. diese Z. **136**, 295 (1952).

[4] Malát, M., V. Suk und O. Ryba: Chem. Listy **48**, 203 (1954); Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 258 (1954); vgl. diese Z. **144**, 40 (1955).

Bei größeren Wismutgehalten versetzt man die wie eben beschrieben vorbereitete Wismutlösung mit der zur quantitativen Fällung genügenden Menge Carbaminatlösung, extrahiert mehrmals mit 10 ml-Portionen Chloroform, versetzt die vereinigten Extrakte mit 10 ml Salpetersäure (1:1) und dampft auf etwa 3 ml ein. Man gibt 2 g Ammoniumacetat zu, verdünnt auf 150 ml, fügt ein paar Tropfen 0,1%iger Brenzcatechinviolettlösung und tropfenweise konz. Ammoniak zu, bis die Lösung blaugefärbt wird ($p_H = 6$), und titriert mit 0,01 m Komplexon-III-lösung auf Gelbfärbung. - *Anreicherung kleiner Wismutmengen.* 10—50 g der Probe werden in Salpetersäure gelöst und Wismut aus schwach saurer Lösung mit einem Überschuß Quecksilberoxyd unter Kochen gefällt. Nach 2 Std wäscht man die Fällung mit Wasser, löst in Salpetersäure und verfährt weiter wie bei der colorimetrischen Bestimmung. K. Brodersen.

**Zur Bestimmung von Verunreinigungen im flüssigen Chlor** eignet sich nach A. W. Pross[1] die ultrarotspektrophotometrische Messung im Wellengebiet von 3,5—8,5 $\mu$ (4000—1180 $cm^{-1}$). Flüssiges Chlor ist hier praktisch völlig durchlässig und erlaubt die Verwendung großer Schichtdicken. Zur Messung gibt man Chlor unter Druck oder unter Kühlung mit Trockeneis in die besonders konstruierte Meßküvette; diese Stahlküvette ist mit Tantal plattiert, die Fenster bestehen aus Calciumfluorid, die Dichtungen aus Teflon. Bei Schichtdicken von 5,25 cm können Chloroform (1213 $cm^{-1}$), Methylenchlorid (1259 $cm^{-1}$), Hexachlorbenzol (1348 $cm^{-1}$) und Wasser (Feuchtigkeit!) (1640 $cm^{-1}$) bis zu 5 ppm. ($= 5 \cdot 10^{-4}$ %) bestimmt werden. Die Genauigkeit der Methode beträgt bei 50 ppm. ($= 5 \cdot 10^{-3}$ %) $\pm$ 10%. Der Verf. benutzt für seine Messungen das Einzelstrahlgerät (Perkin Elmer 12C) mit Calciumfluoridprisma. H. Specker.

**Die spektralphotometrische und polarographische Bestimmung kleiner Silicatmengen in Magnesiumoxyd und Magnesiumcarbonat** als Molybdänkieselsäure ist von M. A. de Sesa und L. B. Rogers[2] beschrieben worden. Zur *colorimetrischen Bestimmung* im UV-Licht bei 332 m$\mu$ (Wolframlampe mit Blaufilter) werden etwa 5 ml einer Lösung, die 100 mg $SiO_2$ als lösliches Silicat im Liter enthält, mit 5 ml Molybdänlösung (50 g Ammoniummolybdattetrahydrat im Liter) vermischt, mit 2 ml 60%iger Überchlorsäurelösung versetzt und auf etwa 75 ml aufgefüllt. Nach 30 min werden 4 ml 20%ige Weinsäurelösung (Beseitigung von As und P) zugefügt, es wird auf 100 ml aufgefüllt und nach weiteren 15 min photometriert. Unter diesen optimalen Bedingungen ist das Beersche Gesetz im Konzentrationsbereich 0,5 bis 10 mg $SiO_2$ als Silicat je Liter mit einem Fehler von 2,1% der Absorption erfüllt. — Molybdänkieselsäure läßt sich auch *polarographisch* reduzieren, wenn in einer Lösung polarographiert wird, die im Liter eine 100 mg $SiO_2$ entsprechende Silicatmenge, 25 ml 4 m Ammoniumnitratlösung, 5 ml Ammoniummolybdatlösung, 2 ml 9,2 m Salpetersäure und 1 ml 0,1%ige Gelatinelösung enthält und wenn wenigstens 10 min mit Stickstoff vorbehandelt wird. Die Lösung ruft eine steile Stufe bei $E_{1/2} = +0{,}15$ V gegen die gesätt. Kalomelelektrode hervor, deren Höhe bei $-0{,}23$ V gemessen wird, und die bei Gehalten von 1—10 mg $SiO_2$/l der Konzentration proportional ist und gegen die Blindprobe verglichen werden muß. Aus Gründen der Inhomogenität von Proben ist eine große Probenahme angebracht, von der nach Auflösen in Überchlorsäure ein aliquoter Teil analysiert wird. Um kleine Mengen von kolloider Kieselsäure zu lösen, wird die Verwendung von Ammoniak an Stelle des sonst angewendeten Fluorids empfohlen. K. Cruse.

[1] Nature (London) **174**, 467 (1954). Canadian Industries, Ltd., McMasterville, Quebec (Canada).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1278—1284 (1954). Inst. Technol., Cambridge, Mass. (USA).

**Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Einzelphasen (Bayerit, Böhmit, Hydrargyllit) in Aluminiumhydroxydgemischen mit Hilfe von Röntgenstrahlenbeugung** beschreiben R. Tertian und R. Houssemaine[1]. *Prinzip:* Die aus der Röntgenröhre austretenden Strahlen fallen auf einen Monochromator aus Quarz und werden von diesem auf das flächenförmig ausgebreitete Präparat reflektiert, durchsetzen dieses, werden abgebeugt und konvergieren in einer Brennebene, in der sich entweder der Film oder ein Zählrohr befindet. Die erhaltenen Röntgendiagramme werden in der Weise ausgewertet, daß in ihrer Intensität vergleichbare Röntgeninterferenzen, die für die Komponenten eines Gemisches charakteristisch sind und nicht zu weit auseinanderliegen, photometrisch vermessen werden und der Quotient $I_A/I_A + I_B$ bzw. $I_B/I_A + I_B$ ($I_A$ = Intensität der Komponente $A$, $I_B$ = Intensität der Komponente $B$) gebildet wird. Der Gehalt an $A$ oder $B$ kann dann aus einer Eichkurve, in der $I_A/I_A + I_B$ bzw. $I_B/I_A + I_B$ gegen die Konzentration von $A$ oder $B$ aufgetragen wird, entnommen werden. Die erhaltenen Eichkurven sind meist hyperbolisch. Die Genauigkeit der Bestimmung hängt von der Genauigkeit der Intensitätsmessungen ab. Die Methode wurde auf die Gemische Bayerit-Böhmit und Bayerit-Hydrargyllit angewendet. Böhmit-Hydrargyllitgemische wurden bereits früher[2] nach ganz ähnlichem Verfahren untersucht. Auf die Verwendung der Methode zur Untersuchung von Bauxiten und technischen Tonerdehydraten wird hingewiesen. F. Weigel.

**Die Aluminiumbestimmung in Silicagel, das mit Aluminiumoxyd** aktiviert ist, kann nach K. G. Miesserov[3] ohne alkalischen Aufschluß oder Abrauchen mit Flußsäure ausgeführt werden. Man bringt durch Kochen mit n Salzsäure das Aluminium vollständig in Lösung und titriert dann potentiometrisch nach der Methode von W. D. Treadwell[4] in der Ausführungsform nach A. Černov[5] in folgender Weise. 25 ml der neutralisierten und wieder bis zur Auflösung des Aluminiumhydroxyds angesäuerten Lösung werden mit Kochsalz gesättigt. Dazu gibt man 2 ml 1 n Essigsäure und 27 ml 96%igen Äthylalkohol, ferner 2 Tropfen $FeCl_3$-Lösung und nach 5 min langem Durchleiten von Kohlendioxyd 1 Tropfen gesättigte $FeSO_4$-Lösung. Hierauf titriert man mit 0,1 n Natriumfluoridlösung unter Verwendung einer Pt-Indicatorelektrode. Ein scharfer Potentialsprung zeigt das Ende der Titration an. W. Antoni.

**Die spektrochemische Bestimmung von Verunreinigungen in Mangandioxyd** beschreibt J. W. Mellichamp[6]. Das Verfahren ist wegen der Störung der depolarisierenden Wirkung von Braunstein in Trockenbatterien durch Verunreinigungen besonders bedeutungsvoll. Das Analysenmaterial wird zu gleichen Teilen mit Graphitpulver vermischt und in die tiefe Bohrung in der Stirnfläche eines Graphitstäbchens eingepreßt. Dies wird als Anode gegenüber einer reinen Graphitkathode im Gleichstromdauerbogen untersucht. Als Spektrograph dient ein 1,5 m Gitter der ARL. Als Bezugslinie wird für die Mehrzahl der Elemente die Manganlinie 2695,4 A verwendet. Zur Bestimmung der Alkalien wird eine bestimmte

[1] Chim. analytique **36**, 182—186 (1954). Comp. Pechiney, Le Bourget (Frankreich).

[2] Tertian, R., R. Houssemaine, Ch. Legrand und L. Tertian: Bull. Soc. chim. France **1953**, 423.

[3] Ž. prikl. Chim. (J. angew. Chem.) **27**, 677—680 (1954) [Russisch]. Erdöl-(Naphtha-)Inst., Akad. Wiss. SSSR.

[4] Helv. chim. Acta **1930**, XIII.

[5] „O prirodě počvennoj kislotnosti", Izd. Akad. Nauk. SSSR. 1947.

[6] Analyt. Chemistry **26**, 977—979 (1954). Signal Corps Engineering, Fort Monmouth, N. J. (USA).

Menge Lithiumcarbonat als Bezugselement zugefügt. Wegen der Verunreinigungen aller üblichen Braunsteinproben müssen diese zunächst chemisch zur Gewinnung von Standardsubstanzen analysiert werden. Dadurch ergibt sich für die Spektrochemie in vielen Fällen eine gewisse Unsicherheit, zumal auch die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nur bei $\pm$ 20% liegt. Auch auf die Störungen durch die gegenseitige Wechselwirkung der Analysenbestandteile wird nur hingewiesen, ohne daß diese wegen der Vielzahl der Partner im einzelnen untersucht werden konnten. Fehlerquellen durch selektive Verdampfung der Analysenbestandteile werden durch Untersuchung des zeitlichen Verlaufs des Intensitätsabfalles wenigstens teilweise berücksichtigt. Auf verschiedene Störungen durch Koinzidenzen von Analysenlinien mit Manganlinien wird hingewiesen. Die Untersuchung erstreckt sich auf 23 im Braunstein vorkommende Elemente. J. van Calker.

**Zur Bestimmung der freien Säure in Eisen (III)-salzlösungen** maskieren J. A. Bishop und Sh. Summ[1] das Eisen durch Citrat-Ionen und titrieren anschließend mit Natronlauge. — *Ausführung.* Man sättigt die Lösung mit Natrium- oder Kaliumcitrat, gibt 10 Tropfen einer 1%igen Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit einer gegen Kaliumhydrogenphthalat eingestellten Natronlauge, wobei nur die freie Säure erfaßt wird. Die Lösung muß auch am Endpunkt noch möglichst gesättigt an Citrat sein. G. Denk.

**Die Bestimmung von metallischem Blei in Bleifarben** kann nach A. Wooller[2] erfolgen, indem man das Blei in salz- und phosphorsaurer Eisen(III)-lösung löst und das entstandene Eisen(II) mit Permanganatlösung titriert. — *Ausführung.* Die Pigmenteinwaage, die etwa 0,2 g Bleimetall enthalten soll, mischt man in einem Erlenmeyer-Kolben mit 45 ml salz- und phosphorsaurer Eisen(III)-lösung (siehe unten), verdrängt die Luft durch $CO_2$ und erhitzt mit aufgesetztem Bunsen-Ventil $^1/_2$—2 Std auf 90—95° C. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Wasser auf 200 ml titriert man mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung. Eine Blindbestimmung wird gleichzeitig ausgeführt. 1 ml 0,1 n $KMnO_4$-Lösung entspricht 0,01036 g Pb. Die Resultate sind auf $\pm$ 0,25% genau. — *Um Bleimetall und Mennige nebeneinander im Gemisch* zu bestimmen, versetzt man die feingepulverte Einwaage mit 30 ml gesättigter Natriumacetatlösung, die 1% Essigsäure enthält, und rührt dann mit 50 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung bis zum Verschwinden der Mennigekörnchen. Man filtriert, wäscht mit Wasser und titriert im Filtrat mit 0,1 n Jodlösung zurück. 1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung $\sim$ 0,0343 g Mennige. Zur Bleibestimmung wird der Rückstand auf dem Filter mit Aceton gewaschen, bei 105° C getrocknet und dann wie oben weiterbehandelt. — *Aluminium (Zink) und Blei in Mischungen* können nebeneinander bestimmt werden, indem man zunächst das Aluminium (oder Zink) durch Behandeln mit Eisen(III)-sulfatlösung bei 60—70° C (bzw. bei Raumtemperatur für Zn) in Lösung bringt, filtriert und im Filtrat mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung titriert (1 ml 0,1 n $KMnO_4$-Lösung $\sim$ 0,00090 g Al bzw. 0,00327 g Zn. Der unlösliche Teil auf dem Filter dient zur Pb-Bestimmung (siehe oben). — *Proben, die organisches Material* enthalten, werden zunächst 2mal mit reinem Dioxan ausgekocht und dann mit kaltem Aceton gewaschen. Man kann die Proben zur Entfernung der organischen Substanz auch im Vakuumofen auf 250—300° C erhitzen. — *Eisen(III)-sulfatlösung.* Man erwärmt 250 g wasserfreies Eisen(III)-sulfat mit 135 g 95%iger Schwefelsäure und 800 ml Wasser auf 80° C bis die Lösung klar und hell-

[1] Chemist-Analyst **43**, 96—97 (1954). College of Engineering, Newark, N. J. und Sumco Engineering Co., Caldwell, N. J. (USA).

[2] Analyst (London) **79**, 649—650 (1954). British Transport Commission (British Railways) u. Protective Coatings Lab., London Road, Derby (England).

braun gefärbt wird. *Salz- und phosphorsaure Eisen(III)-sulfatlösung.* Man mischt 300 ml der Eisen(III)-sulfatlösung mit 100 ml 32%iger Salzsäure und 50 ml 85%iger Phosphorsäure. A. KURTENACKER.

**Über die Uranbestimmung in Proben von Tiefsee-Sedimenten,** die von der schwedischen „Albatros"-Tiefsee-Expedition entnommen wurden, berichten E. HAHOFER und F. HECHT[1]. Aus der sehr ausführlichen Beschreibung des Arbeitsverfahrens sei folgendes angeführt: Von der bei 110° C getrockneten Probe wurden 0,5 g mit Soda aufgeschlossen, die Schmelze wurde mit Salpetersäure wiederholt zur Trockne verdampft, der Rückstand auf 110° C erhitzt, mit Salpetersäure und Wasser aufgenommen. Dann filtrierte man von der Kieselsäure ab, rauchte diese mit Flußsäure-Salpetersäure ab, schmolz den kleinen Rückstand nochmals mit Soda, vereinigte die salpetersaure Lösung der Schmelze mit dem ersten Filtrat und verdampfte alles zur Trockne. Nun folgte die Abtrennung des Urans durch Extraktion mit Äthyläther nach F. HECHT[2]. Dazu löste man den Rückstand in 13 ml konz. Salpetersäure, spülte mit der Aussalzlösung (Gemisch gesättigter Lösungen von Ammonium-, Calcium- und Eisen(III)-nitrat) in den Extraktions-(Perforations-) Apparat (Abb. 1) und extrahierte 3—4 Std lang mit peroxydfreiem Äthyläther, wobei man nach der ersten und zweiten Std je 3 ml konz. Salpetersäure als Ersatz für die mitextrahierte Säure zusetzte. Der ätherische Extrakt wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit 2 ml konz. Salpetersäure aufgenommen und die Lösung über Ammoniumnitrat als Bodenkörper nochmals mit Äther in einem Mikroextraktor extrahiert. Der Extrakt wird wieder zur Trockne verdampft. Der Rückstand kann außer Uran noch kleine Anteile anderer Metalle (Pb, Th, Fe, Al, Ce, Ca, Mg) enthalten und wird von diesen einfach und doch sehr vollkommen durch Papierchromatographie getrennt. Als Lösungsmittel dient n-Butanol, das mit 10 Vol%iger Salpetersäure gesättigt ist[3]. Unter Verwendung von Schleicher & Schüll-Papier Nr. 2034 b wird besser absteigend als aufsteigend chromatographiert. Das Papier wird vorher mit Wasser- und Lösungsmitteldampf gesättigt. Uran wandert rascher als die anderen Metalle. Man läßt ein Leitchromatogramm mit der gleichen Uranmenge mitlaufen, macht den Uranflecken auf dem Leitchromatogramm durch Besprühen mit 1%iger $K_4Fe(CN)_6$-Lösung sichtbar, schneidet die entsprechende Stelle auf dem Prüfstreifen heraus, verascht und glüht, löst den Rückstand in Salpetersäure (1:5) und verdampft die Lösung zur Trockne. — Andere Lösungsmittel, die sich sehr gut zur papierchromatographischen

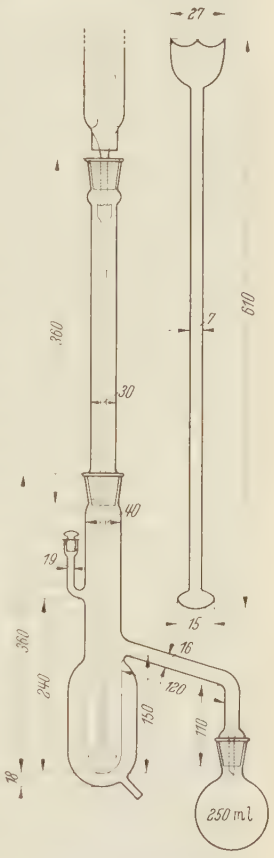



Abb. 1. Extraktionsapparat nach HAHOFER und HECHT.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 417—434. II. Chem. Univ.-Lab. Wien.

[2] HECHT, F., u. F. KORKISCH: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **28**, 30 (1940); F. HECHT u. A. GRÜNWALD, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **30**, 279 (1942).

[3] LEDERER, M.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 629 (1950); vgl. diese Z. **136**, 284 (1952).

Trennung des Urans eignen, sind Cyclohexanon oder Isobutylmethylketon, jeweils frisch mit 10 Vol-% iger Salpetersäure gesättigt. Das Papier muß in diesen Fällen vorher nicht mit dem Lösungsmitteldampf gesättigt werden. Schon nach 1 Std Laufzeit ist die Trennung des Urans, das mit der Lösungsmittelfront wandert, von Fe, Pb, Th, Ce, Al, Ca, Mg, die am Startpunkt zurückbleiben, sehr gut. Die Bestimmung des Urans in der Lösung des Chromatographiefleckes erfolgt nach der Methode von F. Hernegger und B. Karlik[1] durch vergleichende Messung der Fluorescenzintensität von Uran enthaltenden Natriumfluoridperlen gegenüber Standardperlen bekannter Urankonzentration. A. Kurtenacker.

**Über die spektrochemische Analyse von Silicatmineralien** berichtet W. Muld[2], der zur Bestimmung ihrer Hauptbestandteile folgende Verfahren anwendet. Die Substanz wird pulverisiert und zu einer Tablette verpreßt, die dann gegen eine Graphitelektrode angefunkt wird. In anderen Fällen wird sie mit KOH oder NaOH geschmolzen und anschließend in Salzsäure oder Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird entweder durch ein in sie eintauchendes, rotierendes Graphitscheibchen in die Analysenstrecke gebracht und gegen eine Graphitelektrode verfunkt, oder sie wird mit einem Zerstäuber in die Funkenstrecke eingeblasen. Bei Verwendung einer Funkenentladung vom Feussner-Typ beträgt die Analysengenauigkeit für $SiO_2$ 3,1%, für die anderen wichtigeren Bestandteile der Gesteine (Al, Fe, Ca, Mg und die Alkalien) 2 bis 2,5%. J. van Calker.

**Die spektrographische Analyse komplexer Oxyde mit besonderer Berücksichtigung von Schlacken und Erzen** behandelt W. J. Price[3]. Er bemüht sich dabei um ein universell anwendbares Verfahren, durch welches nicht nur Hochofenschlacken, sondern auch eine möglichst große Zahl von Metalloxyden untersucht werden können. Zu diesem Zweck werden die Analysenmaterialien mit soviel Borax versetzt, daß all ihre Bestandteile gewissermaßen als dessen Verunreinigungen behandelt und so einheitlich bestimmt werden können. 0,05 g der zu untersuchenden Substanz werden mit 5 g Boraxkristallen gemischt und nach Hinzufügen von 0,2 g Kobaltoxyd als Bezugssubstanz zusammengeschmolzen. Die wiedererstarrte Schmelze wird feinst gemahlen, mit Graphitpulver im Verhältnis 1:2 gemischt und zu Tabletten gepreßt. Die Anregung erfolgt in einem geringfügig abgeänderten Pfeilsticker-Gleichstrombogen. Die Auswertung erfolgt an Hand synthetischer Eichproben mit Hilfe von Eichkurven in üblicher Weise. Der mittlere Fehler betrug bei 5 Aufnahmen 3%.

Auch F. Baldi[4] berichtet *über die spektrochemische Analyse von Schlacken*, für die er sich um geeignete Arbeitsbedingungen bemüht, und zwar werden die Ergebnisse bei einem gesteuerten und einem nichtgesteuerten Funken und einem Bogen verglichen. Für die Untersuchung im Lichtbogen lag die Probe als Pulver vor. Außerdem wurden verschiedene Preßlinge von Schlacken mit leitendem Material untersucht, wobei sich die besten Ergebnisse beim Verpressen von Schlacke mit Bronzefeilspänen ergaben. Bei der Analyse von Metalloxyden wurde das übliche Verfahren mit Bezugssubstanz und Auswertung durch Eichkurven angewandt. In den Fällen aber, wo das Verhältnis von Metalloxyden zu $SiO_2$ bestimmt werden mußte, zeigten sich erhebliche Störungen durch die Anwesenheit von Calciumoxyd. In diesen Fällen mußten besondere Ausgleichsverfahren angewandt werden, bei denen die

[1] Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl. IIa, **144**, 217 (1935); vgl. diese Z. **109**, 50 (1937).

[2] Spectrochim. Acta **6**, 53—54 (1954). Geolog. Survey of Sweden.

[3] Spectrochim. Acta **6**, 26—38 (1954). Magnesium Electron Ltd., Clifton Junction, Manchester (England).

[4] Spectrochim. Acta **6**, 39—52 (1954). Acciaerie e Ferriere Lombarde, Mailand.

Intensitätsverhältnisse der Linien bestimmter Paare von Elementen in Beziehung gesetzt wurden zu den CaO-Konzentrationen. Durch diese als „gegenseitiges Eichverfahren" bezeichnete Methode gelingt es, die genannten Störungen zu eliminieren und einigermaßen geradlinige Eichkurven zu erhalten. J. VAN CALKER.

**Die Bestimmung von Phosphat in Gegenwart löslicher Silicate,** besonders in basischen Schlacken und Düngemitteln, wird von H. N. WILSON[1] unter Verwendung einer Citronensäure-Molybdänsäurereagenslösung mit guter Genauigkeit wie folgt durchgeführt. In Anlehnung an die früher[2] veröffentlichte Methode zur Phosphatbestimmung erfolgt die Phosphatfällung als Chinolinphosphomolybdat, während durch den Zusatz von Citronensäure die Mitfällung von Chinolinsilicomolybdat verhindert wird. Da der Chinolinphosphomolybdatniederschlag der stöchiometrischen Zusammensetzung entspricht, ist er ohne weitere Reinigung für eine titrimetrische Bestimmung verwendbar. — *Untersuchung basischer Schlacken.* Man bringt 2,5 g der zu untersuchenden Probe nach Zusatz von etwa 100 ml Wasser mit 10 ml konz. Salzsäure und 5 ml konz. Salpetersäure in Lösung, läßt 10 min schwach kochen und verdünnt nach dem Abkühlen im 250 ml-Meßkolben zur Marke. 25 bzw. 50 ml der filtrierten Lösung verdünnt man mit Wasser auf etwa 100 ml, erhitzt fast zum Sieden und gibt tropfenweise 20%ige NaOH-Lösung solange zu, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, den man mit ein paar Tropfen Salzsäure wieder zum Verschwinden bringt. Man verdünnt dann auf 150 ml, gibt 1 g Citronensäure und 50 ml der Citronensäure-Molybdänsäurereagenslösung (siehe unten) zu, läßt 3 min vorsichtig weiterkochen, fügt tropfenweise 25 ml Chinolinlösung zu, läßt nochmals 1—2 min kochen und hält dann die Lösung noch weitere 5 min dicht unter dem Siedepunkt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und der Rückstand mit kaltem Wasser bis zur Säurefreiheit ausgewaschen. Niederschlag samt Filter gibt man in den Fällungskolben zurück, schüttelt gut mit etwa 50 ml $H_2O$ und löst dann in einem kleinen Überschuß von 0,5 n carbonatfreier Natronlauge. Der Laugeüberschuß wird mit 0,5 n Salzsäure unter Verwendung eines Mischindicators (3 Vol Thymolblau + 2 Vol Phenolphthalein, beide als 0,1%ige Lösungen) zurücktitriert. Der Farbwechsel erfolgt von Violett nach Grünblau, um dann sehr scharf nach Gelb umzuschlagen, womit der Endpunkt erreicht ist. Ein Blindversuch mit sämtlichen Reagentien ist durchzuführen, wobei jedoch 0,1 n Säure und Lauge verwendet werden. 1 ml 0,5 n NaOH-Lösung entspricht 1,366 mg $P_2O_5$. — Das Verfahren kann mit kleinen Abänderungen zur *Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure sowie zur Phosphatbestimmung in Mischdüngern* dienen. *Reagentien.* 1. Citronensäure-Molybdänsäurereagenslösung: Man löst 54 g $MoO_3$ in 200 ml $H_2O$ und 14 g NaOH und gibt die Lösung unter Rühren zu einer Lösung von 120 g Citronensäure in 250—300 ml $H_2O$ und 140 ml Salzsäure (1,18). Nach dem Abkühlen wird wenn nötig filtriert und die Lösung auf 1000 ml verdünnt. Die leicht grüne oder blaue Farbung der Lösung wird durch tropfenweisen Zusatz einer 0,5 oder 1%igen Lösung von Kaliumbromat beseitigt. Diese Lösung ist, im Dunkeln aufbewahrt, stabil. 2. Chinolinlösung: Man erwärmt 60 ml konz. Salzsäure und 300—400 ml $H_2O$ auf 70—80° C und fügt 50 ml synthetisches, reines Chinolin (frei von reduzierenden Substanzen) unter Rühren zu. Nach vollständiger Lösung wird auf 1000 ml verdünnt und filtriert. H. SCHMIDT, Wiesbaden.

**Zur Bestimmung von Melamin in Rohmelamin** empfiehlt E. DOEHLEMANN[3], die potentiometrische Titration mit Säure bis zum Umschlagspunkt bei $p_H$ 3—4.

[1] Analyst (London) **79**, 535—546 (1954). Imperial Chemical Industries Ltd., Billingham, Co., Durham (England).

[2] WILSON, H. N.: Analyst (London) **76**, 65 (1951); vgl. diese Z. **138**, 41 (1953).

[3] Angew. Chem. **66**, 606 (1954). Südd. Kalkstickstoffw. A. G., Trostberg/Obb.

Cyanamid, Dicyandiamid, Guanidinsalze, Ammelid, Ammelin, Ammonium- und Alkalisalze stören nicht. Calciumsalze dürfen nicht zugegen sein. — *Ausführung.* 5 g Probe werden fein gepulvert (1600 Maschen/cm²) und gemischt, von der Mischung wird 1 g mit 400 ml Wasser 2—3 min gekocht und durch ein gewogenes Filter abgesaugt (der Filterrückstand enthält Desaminierungsprodukte und anorganische Verunreinigungen). Das auf 20° C gekühlte Filtrat wird nach 2stündigem Stehen filtriert (der Rückstand besteht aus Ammelin und Ammelid). Von dem quantitativ in einen 500 ml-Meßkolben gespülten und mit Wasser aufgefüllten Filtrat werden 100 ml mittels einer Mikrobürette mit 0,01 ml Teilung mit n Schwefelsäure titriert, wobei als Meßelektrode eine Antimonelektrode sowie eine Kalomelbezugselektrode benützt werden und die Potentialeinstellung durch Einleiten $CO_2$-freier Luft und durch Rühren beschleunigt wird. Das über 350 mV liegende Anfangspotential geht bei der Neutralisation auf etwa 150 mV zurück. Durch vorsichtige Überschreitung des Neutralpunktes und Eintragen der Titrationswerte und zugehörigen Potentiale in ein Koordinatensystem kann der wahre Neutralpunkt interpoliert werden, so daß eine Genauigkeit von 0,2—0,3% erreicht wird. 1 ml n Schwefelsäure entspricht 0,1261 g Melamin. Die Antimonelektrode ist von Zeit zu Zeit mit einem feinen Polierpapier zu reinigen. Durch Lösen des zweiten Filterrückstandes in kalter, verdünnter Natronlauge und nochmalige Fällung durch vorsichtiges Neutralisieren der filtrierten Lösung kann der Gehalt der Probe an Ammelin + Ammelid ermittelt werden. K. Söllner.

**Ein spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Melamin in naßfestem Papier** beschreiben R. C. Hirt, F. T. King und R. G. Schmitt[1]. Das vorhandene Melaminharz wird aus dem Papier extrahiert und zu Melamin hydrolysiert, indem man das Papier mit 0,1 n Salzsäure erhitzt. — *Ausführung.* 1—2 g Papier werden in etwa 1 · 1 cm große Stückchen geschnitten und in einer Schliffapparatur 1 Std lang mit 0,1 n reinster Salzsäure ($p_H$ 1) am Rückflußkühler erhitzt. Der Extrakt wird filtriert und die Messung bei 260 und 237 mμ gegen 0,1 n Salzsäure als Blindwert in einer 100 mm-Quarzküvette vorgenommen. Die Berechnung erfolgt nach folgender Formel: $\%\ \text{Melamin} = (A_{237} - A_{260}) \times f \times V/a_{237} \times b \times W$. $A$ sind die gemessenen Extinktionswerte bei den angegebenen Wellenlängen, $f$ ist der Verdünnungsfaktor (gewöhnlich 1), $V$ ist das Meßvolumen (gewöhnlich 100 ml Salzsäure), $a$ ist der Extinktionskoeffizient einer Melamintestlösung, $b$ ist die Küvettenschichtdicke in mm, und $W$ die Probeeinwaage in Gramm. Da keine andere direkte Bestimmungsmethode für Melamin bekannt ist, wurden die Vergleichsanalysen aus den Stickstoffwerten nach der Kjeldahl-Methode berechnet. Sie zeigten verhältnismäßig gute Übereinstimmung. Es ist der beschriebenen spektrophotometrischen Methode hinsichtlich Schnelligkeit, Genauigkeit und Spezifität der Vorzug zu geben, da durch die Korrekturmessung bei 260 mμ praktisch alle vorkommenden Störfärbungen ausgeschaltet werden. H. Pohl.

**Über die flammenphotometrische Kaliumbestimmung in Düngemitteln** wird vom italienischen Ministerium für Landwirtschaft und Forsten[2] berichtet. Zur Messung werden die Kaliumlinien bei 769,9 und 766,5 mμ in einem Schuhknecht-Waibel-Photometer der Fa. Zeiss herangezogen. Mit einer Kaliumtestlösung (5 mg $K_2O$/ml) wird die Eichkurve von 0,7—0,15 mg $K_2O$ ml aufgestellt. Folgende Arbeitsbedingungen müssen dabei eingehalten werden: 40 V Anodenspannung, 0,1 mΩ Galvanometerwiderstand, 0,4 atü Luftdruck und 400 mm Wassersäule für Acetylen. Die Kurve verläuft für den angegebenen Bereich gradlinig. Anschließend

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1273—1274 (1954). American Cyanamid Co., Stanford, Conn. (USA).

[2] P. Gelli: Agric. Chemicals **9**, Nr. 8, 60—61 (1954).

wurde der Einfluß von $Na_2O$, MgO und CaO auf die Bestimmung überprüft. 0,1 mg $Na_2O$/ml hat einen positiven Effekt, während die gleiche Menge CaO und MgO die Werte erniedrigen. Der Fehler wird für reine Kalisalze mit ± 0,5%, für Rohsalze mit ± 1% angegeben. Die Versuche wurden anschließend mit dem Perkin-Elmer-Flammenphotometer Modell 52C unter Benutzung der „direkten Methode" wiederholt und bestätigt. Es wird darauf hingewiesen, daß bei Verwendung der „Internal Standard Method" sich noch eine größere Genauigkeit erzielen ließe und auch daneben noch die Möglichkeit bestehe, die Verunreinigungen an $Na_2O$, MgO und CaO zu bestimmen. H. Pohl.

**Die komplexometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium in Kalkdüngemitteln** wurde von W. M. Hoffman und H. Shapiro[1] überprüft. Dabei wurde der Endpunkt teils wie üblich visuell, teils photometrisch festgestellt, im letzten Falle mit Hilfe eines von L. Shapiro und W. W. Brannock[2] entwickelten photometrischen Titrators, der den Fortschritt der Titration automatisch aufzeichnet. Es ergab sich, daß die Calciumbestimmung mit Murexid als Indicator und die Magnesiumbestimmung mit Eriochromschwarz T als Indicator nach Entfernung des Calciums als Oxalat, Wolframat oder Sulfit sowohl visuell als auch photometrisch genaue Werte liefern, die mit den nach der A.O.A.C.-Methode gefundenen Zahlen sehr gut übereinstimmen. Die Magnesiumbestimmung aus der Differenz (Titrationsergebnis mit Eriochromschwarz T weniger dem mit Murexid) liefert dagegen fast immer zu hohe (oft bedeutend zu hohe) Werte. Die Fehler sind bei visueller Endpunktbestimmung größer als nach der photometrischen Methode.

A. T. Perkins, J. F. Merril und J. B. Idleburg[3] führen *zur Bestimmung von Calcium und Magnesium in Kalkdüngemitteln* die komplexometrische Titration mit Äthylendiamintetraacetat (EDTA) in 2 Arten aus: 1. Das Düngemittel wird im Überschuß von Salzsäure gekocht, mit $NH_4OH$ und $NH_4Cl$ auf einen $p_H$-Wert von 9,5 eingestellt und mit Eriochromschwarz T als Indicator titriert. Hierbei wird die Summe Calcium und Magnesium erfaßt. Zur Bestimmung von Calcium allein titriert man in bekannter Art bei $p_H$ 12 mit Murexid als Indicator. 2. Das feingemahlene Düngemittel wird mit einem Überschuß von EDTA versetzt, wie oben auf $p_H$ 9,5 eingestellt und 40 Std geschüttelt; ein aliquoter Teil wird mit $CaCl_2$-Lösung und Eriochromschwarz T zurücktitriert. Ein Zusatz einer kleinen Menge KCN erleichtert das Erkennen des Endpunktes der Titration. Vergleichende Bestimmungen zeigen die Brauchbarkeit der Methode, wenn die Einstellung und Haltung der angegebenen $p_H$-Werte sorgfältig kontrolliert wird. W. Grütz.

**Die Brauchbarkeit der Feuchtigkeitsbestimmung mit Hilfe der Carbid-Methode im C-M-Gerät[4] bei Wasserbestimmungen in Böden oder Lebensmitteln** bestätigt H. Serger[5]. Bei Feuchtigkeitsbestimmungen in Böden wird etwa 1% des vorhandenen Wassers nicht miterfaßt. Dieses nichterfaßte Wasser ist jedoch capillar gebunden und kann von Pflanzen nicht aufgenommen werden, daher ist es bei Bodenfeuchtigkeitsbestimmungen ohne Bedeutung. Zur besseren Durchmischung gibt man 2 korrosionsbeständige Stahlkugeln mit in das Druckgefäß. Bei Lebensmitteln zerkleinert man vor der Bestimmung am besten mit einem Starmix oder Multimixgerät. K. Brodersen.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **37**, 966—971 (1954). U. S. Dptm. Agr., Beltsville, Md.
[2] U. S. Geological Survey Circular, im Druck.
[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **37**, 971—975 (1954). Agric. Exper. Station, Manhattan, Kan. (USA).
[4] Klockmann, R.: Chemiker-Ztg. **76**, 706 (1952).
[5] Chemiker-Ztg. **78**, 681—682 (1954) Braunschweig.

**Die mikrocolorimetrische Kupferbestimmung in Pflanzen** mit dem von J. Hoste[1] empfohlenen *2,2'-Dichinolyl* beschreiben M. Coppenet, G. Ducet, J. Calvez und J. Bats[2]. — *Ausführung.* 1 g trockenes Probematerial wird mit 2 ml Perchlorsäure (1,61) und 5 ml Salpetersäure (1,33) in einem Kjeldahl-Kolben zerstört und die Perchlorsäure auf etwa 1 ml abgeraucht. Nach dem Aufkochen mit etwa 10 ml bidestilliertem Wasser wird in ein Zentrifugenglas übergespült und mit 2 n Kalilauge bis auf $p_H$ 4,5 gegen Universalindicatorpapier neutralisiert. Die hierbei ausfallenden Hydroxyde bringt man mit einem Tropfen konz. Essigsäure wieder in Lösung. Jetzt versetzt man nacheinander unter jeweiligem Umschütteln mit 1 ml 20%iger Natriumtartrat-, 1 ml 20%iger Hydroxylaminhydrochlorid- und 5 ml 0,02%iger 2,2'-Dichinolylreagens-Lösung in Isoamylalkohol. Das Zentrifugenglas wird nun mit einem Gummistopfen verschlossen und heftig 2 min geschüttelt. Die Lösung wird zentrifugiert und der alkoholische Extrakt bei 540 mμ in 10 mm-Schichtdicke gegen einen Blindansatz gemessen. Die Eichkurve wird mit Cu-Testlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt und reicht bis zu 5 μg Cu 5 ml Isoamylalkohol. Die Gegenwart von 100 μg Fe, 80 μg Mn und 40 μg Zn stört nicht. Angaben über Störungen durch Anionen findet man bei K. L. Cheng und R. H. Bray[3]. H. Pohl.

**Um den Calciumcarbonatgehalt des Bodens zu bestimmen,** schlägt J. C. van Wesemael[4] folgende einfache Arbeitsweise vor: Man versetzt eine Bodenprobe in einem Erlenmeyer-Kolben, der durch Calciumchlorid gegen die Außenluft geschützt ist, mit überschüssiger 4 n Salzsäure und bestimmt den durch das Entweichen der dem $CO_2$ entsprechenden Luftmenge entstandenen Gewichtsverlust. — In 2—5 g trockener Bodenprobe kann man zwischen 25 und 400 mg $CaCO_3$ mit Fehlern bis höchstens 2% (meist weit darunter) bestimmen. H. Kurtenacker.

**Die flammenphotometrische Bestimmung von Calcium, Magnesium und Mangan in Pflanzenaschen und Bodenauszügen** wird von H. Kick[5] mit einer Acetylen-Preßluftflamme, einem Quarzmonochromator (Zeiß M 4 Q) und einem Elektronenvervielfacher (VpJ 11 p69, G. Mauret, Neuffen) vorgenommen. Zur Messung gelangen die Linien 616 mμ für Ca, 371 mμ bzw. die weniger empfindliche, jedoch störungsfreiere Linie 285 mμ für Mg und 403 mμ für Mn. — Die bei der Ca-Bestimmung auftretenden Störungen durch Kalium (766 69 mμ) sind bei Verwendung von Prismenmonochromatoren ausreichender Dispersion klein und können vernachlässigt werden. Zur Abtrennung der Phosphat-Ionen empfiehlt Verf. folgende *Arbeitsweise.* Zu 30 ml einer 0,15 g Trockenasche enthaltenden, salpetersauren Lösung werden 10 ml einer 0,1 n Aluminiumchloridlösung zugesetzt, es wird aufgekocht, mit carbonatfreiem Ammoniak gegen Methylrot neutralisiert und nach dem Abkühlen mit 10%iger Ammoniumacetatlösung auf 100 ml aufgefüllt. Nach mindestens 1stündigem Stehen wird der Niederschlag durch ein Ca-freies Filter abfiltriert und in dem von Phosphat und Aluminium freien Filtrat das Ca gemessen. — Eine völlige Ausschaltung der nur schwer korrigierbaren Störungen der Mg-Bestimmung bei 371 mμ durch Fe und der Mn-Bestimmung bei 403 mμ durch K (404,7 mμ) ist auch bei Verwendung eines Monochromators nicht möglich. Es wird deshalb empfohlen,

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 23 (1950); vgl. diese Z. **134**, 201 (1951 52); **135**, 365 (1952).

[2] Ann. Inst. nat. Rech. agronom., Sér. A, **5**, 597—600 (1954). Station Physiologie Végétale de Versailles (Frankreich).

[3] Analyt. Chemistry **25**, 655 (1953); vgl. diese Z. **141**, 297 (1954).

[4] Chem. Weekbl. **1955**, 35—36 [Holländisch]. Lab. Düngerforsch. Wageningen.

[5] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **67**, 53—57 (1954). Landw. Hochsch. Hohenheim.

Mg und Mn gemeinsam als Ammoniumphosphate zu fällen, wobei Fe und Al durch Weinsäure getarnt werden. Die in verdünnter Salz- oder Salpetersäure gelösten Phosphate gelangen dann zur Messung. Die Arbeit enthält ausführliche Angaben über die bei der chemischen Vortrennung einzuhaltenden Bedingungen; die flammenphotometrischen Bestimmungen erfolgen in bekannter Weise. H. Zettler.

**Über Fehlerquellen bei der flammenphotometrischen Calciumbestimmung in pflanzlichen Materialien** und deren Behebung berichten K. Scharrer und J. Jung[1]. Die Untersuchungen wurden mit einem Zeiss-Flammenphotometer, Modell III, unter Verwendung einer Acetylen-Preßluftflamme und des Ca-Filters „Zeiss 56" vorgenommen. Sie ergaben, daß die bekannte Depression der Ca-Emission durch Phosphat von einem bestimmten Konzentrationsverhältnis an (Ca : P = 2 : 1) mit steigender Phosphatkonzentration einen konstanten Wert annimmt. Verff. schlagen deshalb einen Phosphatzusatz zu den Analysen- und Eichlösungen vor, durch den das erwähnte Konzentrationsverhältnis zugunsten der Phosphatkonzentration überschritten wird. Die Emission einer 20 mg Ca/100 ml enthaltenden Lösung wird durch 0—50 mg Cl als Chlorid nicht beeinflußt. Nitrat und Sulfat (50 mg N bzw. S) vermindern die Emission um 20% bzw. 47%. Diese Störungen lassen sich, wie beim Phosphat beschrieben, kompensieren. 0—100 mg/100 ml Na, K und Fe sowie das selten und nur in geringer Menge vorkommende Mg stören die Ca-Bestimmung nicht. 50 mg Al/100 ml vermindern jedoch die Emission obiger Ca-Lösung um etwa 24%; Al muß deshalb gegebenenfalls vor der Messung abgetrennt werden. — *Arbeitsvorschrift.* 2 g der lufttrockenen Substanz werden verascht, der Rückstand mit 10 ml einer 10%igen Salzsäure aufgenommen und mit heißem Wasser in einen 100 ml-Meßkolben filtriert, wobei das Volumen der Lösung 70 ml nicht übersteigen soll. Dann werden 10 ml Orthophosphorsäure mit 5 mg P/ml und je 5 ml einer Natriumsulfatlösung mit 4 mg S/ml und einer Natriumnitratlösung mit 2 mg N/ml zugesetzt und der Kolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Die analysenfertigen Lösungen werden gegen die mit gleichen P-, S- und N-Zusätzen versehenen Eichlösungen in bekannter Weise gemessen. H. Zettler.

**Zur polarographischen Zinkbestimmung in Pflanzenmaterial** geben O. N. Hinsvark, W. H. Houff, S. H. Wittwer und H. M. Sell[2] folgende *Arbeitsvorschrift.* Das Material (z. B. 2 g Apfelbaumblätter) wird 12 Std bei 400—450° C verascht, dann löst man mit 2 ml 6 n Salzsäure, verdampft zur Trockne und nimmt in 2 ml 1 m Tetranatriumäthylendiamintetraacetatlösung (Tetranatriumversenat) auf. Man dampft wiederum ab, löst in 25 ml 1,5 n Natronlauge, filtriert, polarographiert diese Lösung bei 30° C mit $m^{2/3}t^{1/6} = 1{,}569$ bei — 0,1 V und wertet die Höhe der Zinkatstufe bei $E_{1/2} = 1{,}32 \pm 0{,}02$ V gegen die Bodenelektrode aus.
K. Cruse.

**Über die Möglichkeit der Bestimmung von Spuren Thorium in Gesteinen mit Hilfe von Morin** machen M. H. Fletcher und R. G. Milkey[3] Angaben. In schwach sauren Lösungen wird der stabile Komplex Th (Morin)$_2$ gebildet (Zerfallskonstante $2 \cdot 10^{-19}$). Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt 0,1—0,2 $\mu$g $ThO_2$ in 50 ml Lösung. Die Bestimmung kann colorimetrisch oder fluorimetrisch erfolgen. Es gibt eine optimale Konzentration an Morin, mit welcher man in einem weiten Bereich der Thoriumkonzentration lineare Kurven erhält. Die Beobachtungen können als Grundlage für die Ausarbeitung einer Methode zur Spurenbestimmung von Thorium in Mineralien und anderen Materialien dienen. J. Eisenbrand.

[1] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **67**, 240—248 (1954). Justus-Liebig-Hochsch. Gießen.

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1202—1204 (1954). State College, East Lansing, Mich.

[3] Science (Lancaster, Pa.) **119**, 445—446 (1954). US. Geol. Surv. Washington, D. C.

**Die bromometrische Bestimmung des Ammoniaks** durch Versetzen mit einem Überschuß an Hypobromitlösung und Rücktitration des unverbrauchten Restes nach dem Ansäuern mit 0,2 n Lösung von arseniger Säure in Gegenwart von Methylorange als Indicator wird von J. Lacroix und A.-H. Mansour[1] für die *Bestimmung der assimilierbaren Phosphorsäure im Boden* sowie für die *Stickstoffbestimmung in Nitratdünger* empfohlen. Im ersten Falle wird die Phosphorsäure zunächst als Ammoniumphosphormolybdat gefällt; in dem abfiltrierten und gewaschenen Niederschlag wird das Ammonium bestimmt, die Berechnung erfolgt unter der Annahme, daß 3 N 1 P entsprechen. Im zweiten Falle wird der Nitratstickstoff zunächst mit Devardascher Legierung zu Ammoniak reduziert. Die Bestimmung erfolgt in der abfiltrierten Flüssigkeit. A. Kurtenacker.

**Eine schnelle titrimetrische Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphate im Boden** wird von M. E. Jolivet und A. Jolais[2] angegeben. Aus einem mit 2%iger Citronensäure erzielten Bodenextrakt wird die Phosphorsäure in der Hitze mit schwefelsaurem Molybdatreaktionsgemisch (50 g Ammoniummolybdat und 200 g Ammoniumsulfat je Liter Wasser — 100 ml Schwefelsäure) gefällt, der Niederschlag mit n Natronlauge gelöst, die Lösung mit kupferaktiviertem Zink reduziert und das 3wertige Molybdän mit 0,025 n Permanganatlösung titriert. Für die Berechnung der Phosphorsäure aus dem verbrauchten Permanganat wird der Koeffizient 22,6 angewendet. Die Methode ist schneller als die nach Lorenz-Scheffer, da die Citronensäure nicht entfernt zu werden braucht. Die Genauigkeit entspricht der der Standardmethoden. W. Grütz.

**Die Bestimmung von Antimonspuren in Böden und Gesteinen** kann nach F. N. Ward und H. W. Lakin[3] durchgeführt werden, indem man das Antimon, das 5wertig sein muß, aus stark salzsaurer Lösung mit Isopropyläther ausschüttelt und die ätherische Lösung dann mit einer Rhodamin B-lösung in n Salzsäure schüttelt. In der ätherischen Schicht bildet sich der Antimon-Rhodamin B-Komplex, dessen Farbintensität gemessen wird. Der Rhodamin B-überschuß bleibt in der wäßrigen Schicht, stört also nicht. Die Verff. bewirken die Oxydation des Antimons mit $Ce^{IV}$ in stark (6 n) salzsaurer Lösung. Etwa vorhandenes $Sb^{IV}$, das gegen $Ce^{IV}$ beständig ist, wird zunächst mit etwas $Na_2SO_3$ zu $Sb^{III}$ reduziert. Eisen(III) geht mit dem Antimon in den Isopropyläther. Um es in die wäßrige Schicht zurückzuführen, fügt man $NH_2OH \cdot HCl$ zu, das zugleich den $Ce^{IV}$-Überschuß beseitigt. — Nach dem beschriebenen Verfahren lassen sich Gehalte von 0,0005 bis 0,005% Antimon mit einer Genauigkeit von $\pm$ 10% und besser schnell bestimmen. 2 $\mu$g Antimon sind neben 30 mg Eisen, 250 $\mu$g Arsen und 300 $\mu$g Gold oder Thallium bestimmbar. — *Ausführung.* Man mischt 0,2 g des gesiebten (80 mesh = 32 Din-Sieb) zu untersuchenden Gesteins mit 1,5 g Kaliumhydrogensulfat, das vorher geschmolzen worden ist, schmelzt bis alle organischen Substanzen zerstört sind, kühlt ab, löst in 6 ml 6 n Salzsäure unter Erwärmen, fügt 1 ml 1%ige Natriumsulfitlösung und 3 ml 6 n Salzsäure zu, filtriert in einen 125 ml-Scheidetrichter und wäscht 2mal mit je 3 ml heißer 6 n Salzsäure und mit 2 ml heißem Wasser. Bei 25° C gibt man 3 ml einer Lösung von 3,3 g Cer(IV)-sulfat in 100 ml 0,5 m Schwefelsäure zu, schüttelt, fügt 10 Tropfen einer 1%igen Hydroxylaminhydrochloridlösung zu, schüttelt wiederum, versetzt nach 1 min mit 45 ml Wasser, kühlt auf 25° C und schüttelt 30 sec mit 5 ml Isopropyläther. Nach 5 min läßt man die wäßrige

[1] Ann. École nat. supér. agronom. 2, 83—85 (1954).

[2] Ann. Inst. nat. Rech. agronom., Sér. A, 5, 371—376 (1954). Quimper (Frankreich).

[3] Analyt. Chemistry 26, 1168—1173 (1954). Geochem. Prospecting Res. Lab., Fed. Cent., Denver, Colo. (USA).

Phase bis auf 0,5 ml ab, fügt 2 ml einer 1%igen Hydroxylaminhydrochloridlösung in 1 n Salzsäure zu, schüttelt 2 sec, läßt nach Trennung der Phasen wieder die wäßrige Phase bis auf 0,5 ml ab, gibt 2 ml 1 n Salzsäure zu, schüttelt wiederum 2 sec und trennt nach Phasentrennung die wäßrige Schicht ab. Jetzt gibt man 2 ml einer 0,02%igen Rhodamin B-lösung in 1 n Salzsäure zu, schüttelt 10 sec lang und colorimetriert anschließend die Isopropylätherschicht bei 545 bis 555 mμ. Der Sb-Gehalt wird einer gleichartig gewonnenen Eichkurve entnommen. K. Brodersen.

**Bei der Mikrobestimmung von Schwefel in Pflanzen, im Boden und in Berieselungswässern** nach dem Verfahren von C. M. Johnson und H. Nishita[1] stören schon ganz geringe Kupferspuren in dem zur Herstellung der Waschlösung und der Zinkacetatlösung verwendeten Wasser, worauf C. M. Johnson und T. H. Arkley[2] aufmerksam machen. (Cu in der Probe oder in der Digestionsmischung stört nicht.) Man soll das Wasser deshalb in einer Ganzglasapparatur destillieren, bis der Cu-Gehalt weniger als 10 μg/ml beträgt. A. Kurtenacker.

**Die Methode der Humusbestimmung im Boden** durch Oxydation mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung in der Siedehitze und Rücktitration mit Oxalatlösung wird von J. Girod und J. Lacroix[3] genau beschrieben. Zur Erhöhung der Titerbeständigkeit der Permanganatlösung beim Kochen wird 1 g Mangansulfat zu 20 ml 0,1 n $KMnO_4$-Lösung + 20 ml Schwefelsäure (1:5) zugesetzt. Man kocht 6 min, gibt dann erst den Bodenextrakt zu, kocht weitere 15 min und titriert dann mit Oxalsäure zurück. In den ersten 6 min nimmt der Permanganattiter etwas ab, deshalb diese Arbeitsweise. A. Kurtenacker.

**Zur Bestimmung von Wasserstoff in künstlich hergestellten Kohlesorten und in Anthrazit** verbrennen W. G. Guldner und A. L. Beach[4] die Kohle unter vermindertem Druck, trennen das gebildete Wasser durch Ausfrieren von Kohlendioxyd und Sauerstoff und messen nach dem Wiederverdampfen das Volumen des Wasserdampfes manometrisch. Die Methode eignet sich für Kohleproben mit 0,0004 bis 3,5% Wasserstoff. — *Ausführung.* Der Sauerstoff strömt in die umfangreiche auf etwa $2{,}3 \cdot 10^{-5}$ mm evakuierte Apparatur (Zeichnung und eingehende Beschreibung im Original) zur Reinigung über einen Palladiumkatalysator. Man erhitzt die Probe, etwa 0,1 g, im elektrischen Ofen auf 1000° C und friert das gebildete Wasser in einer mit Trockeneis gekühlten Falle aus, während die anderen Gase abgepumpt werden. Anschließend wird die Kühlfalle auf Raumtemperatur erwärmt und das Volumen des nun gebildeten Wasserdampfes in einem Manometer gemessen. Die Apparatur besitzt für verschiedene Mengen Wasserdampf 2 Manometer mit 150 bzw. 40 ml, letzteres kann bei sehr geringen Mengen durch eines mit 5 ml ersetzt werden. Vor der Analyse muß man die Apparatur und die Kohleprobe sorgfältig entgasen. G. Denk.

**Zur Bestimmung von Germanium in Kohle, Kohlenasche und Flugstaub** beschreiben W. J. Frederick, J. A. White und H. E. Biber[5] ein chemisches und ein spektrochemisches Verfahren. Bei dem ersten wird das Germanium durch Glühen mit $CaCO_3$ in $Ca_2GeO_4$ übergeführt, dann als $GeCl_4$ abdestilliert und im Destillat als Cinchoningermanomolybdat abgeschieden und gewogen. Bei der spek-

[1] Analyt. Chemistry **24**, 736 (1952); vgl. diese Z. **139**, 152 (1953).
[2] Analyt. Chemistry **26**, 1525 (1954). Univ. Berkeley, Calif. (USA).
[3] Ann. École nat. supér. agronom. **2**, 75—77 (1954).
[4] Analyt. Chemistry **26**, 1199—1202 (1954). Bell Telephone Lab., Murray Hill N. J. (USA).
[5] Analyt. Chemistry **26**, 1328—1330 (1954). U. S. Steel Corp., Pittsburgh, Pa.

trochemischen Bestimmung dient Wismut als innerer Standard, die Anregung erfolgt im Lichtbogen. Die chemische Methode liefert bei Ge-Gehalten von 0,001 bis 0,01% Ge auf etwa ± 0,001% genaue Werte. Die Resultate der spektrochemischen stimmen mit denen der $CaCO_3$-Methode gut überein. Das Sodaschmelzverfahren ergibt meist niedrigere Werte. — *Chemisches Verfahren.* Man mischt 5 g fein gepulverte Kohle (mit höchstens 3 mg Ge) mit $CaCO_3$ (Menge nicht angegeben), und erhitzt in der Muffel zunächst bei 480° C bis zur Entfernung der flüchtigen Bestandteile, dann 1 Std bei 1000° C. Kohlenasche wird unmittelbar auf 1000° C, Flugstaub 1 Std auf 1050° C erhitzt. Man bringt die so vorbehandelte Probe in den Destillationskolben, fügt 100 ml Wasser, 2 ml Kaliumchromatlösung (50 g in 100 ml Wasser gelöst) und 200 ml konz. Salzsäure zu und destilliert im $CO_2$-Strom, bis 50 ml Destillat in der mit 100 ml eiskalten Wasser beschickten Vorlage gesammelt sind. Die Vorlage wird dauernd mit Eis gekühlt. Nach der Destillation verdünnt man das Destillat mit eisgekühltem Wasser auf 250 ml, neutralisiert unter ständigem Kühlen und Rühren mit Ammoniak bis zur Gelbfärbung von Methylrot, setzt 2 n Salpetersäure bis zur ersten Rosafärbung zu, verdünnt mit Wasser auf 400 ml, kühlt auf 10—15° C und versetzt unter Rühren mit 20 ml 25%iger Ammoniumnitratlösung, 16 ml 2%iger Ammoniummolybdatlösung, 30 ml 2 n Salpetersäure und schließlich mit 9 ml Cinchoninlösung (25 g gelöst in 1000 ml 2,5 n Salpetersäure). Nach 3stündigem Stehen in Eiswasser filtriert man durch einen feinporigen Filtertiegel, wäscht 5mal mit Ammoniumnitratlösung (25 g $NH_4NO_3$ — 50 ml 2 n Salpetersäure im Liter), trocknet 2 Std bei 160° C und wägt. Zur Umrechnung auf Ge dient der empirische Faktor 0,02955. — *Spektrochemisches Verfahren.* Man mischt 7 Teile Kohle mit 1 Teil Wismutoxyd oder 3 Teile Kohlenasche mit 4 Teilen reinem Graphit und 1 Teil Wismutoxyd und bringt das Gemisch in eine 5 cm lange, 6 mm starke Elektrode aus reinstem Graphit mit 1 mm tiefem Krater. Die Gegenelektrode aus reinstem Graphit von ebenfalls 6 mm ⌀, hat eine konische Spitze. — Anregungsbedingungen: Direkter Lichtbogen, Kapazität 60 $\mu$F, Induktion 400 $\mu$H, Widerstand 15 $\Omega$, Stromstärke 12 A, Belichtungsdauer 90 sec. Die Standard-Vergleichsproben werden durch Mischen von Ge-freier Kohle mit 0,0005 bis 0,0065% Ge als Germaniumoxyd bzw. von Kohlenasche mit 0,0013 bis 0,67% Ge hergestellt.

A. Kurtenacker.

**Untersuchungen über die Verflüchtigung von Germanium beim Veraschen von Kohle,** die C. L. Waring und W. P. Tucker[1] zur Klärung von Widersprüchen in der Literatur durchführten, ergaben, daß unter den eingehaltenen Bedingungen eine nachweisbare Verflüchtigung nicht stattfindet. Je 1 g Kohleprobe wurde im Muffelofen allmählich auf 200° bzw. 400°, 500°, 800° oder 1000° C erhitzt und 4 Std bei der betreffenden Temperatur belassen. In anderen Versuchen wurde die fein pulverisierte Kohle in Porzellantiegel über dem Bunsenbrenner rasch erhitzt, 45 min bei 700—800° C geglüht, dann im Muffelofen 3,25 Std bei 800° C belassen. Weitere Proben wurden teils in weiten, teils in engen Tiegeln (guter bzw. erschwerter Luftzutritt) rasch erhitzt und dann für 1 Std in die auf 1000° C erhitzte Muffel gestellt. In der Asche wurde jeweils der Ge-Gehalt spektrographisch bestimmt. In keinem Falle ergab sich eine Verminderung des Ge-Gehaltes während des Veraschens.

A. Kurtenacker.

**Die spektrographische Bestimmung von 0,3 5% Natrium und Kalium in Kohlenasche** wird von Ch. H. Anderson und C. D. Beatty[2] mit einem Jarrell-Ash-3,4 m-Gitterspektrographen vorgenommen. Die Anregung erfolgt mit einem 220 V, 4 A Gleichstrombogen; als Anode wird ein zur Aufnahme der Probe 4 mm

[1] Analyt. Chemistry 26, 1198—1199 (1954). U. S. Geol. Survey, Washington D. C.
[2] Analyt. Chemistry 26, 1369—1371 (1954). Babcock & Wilcox Co., Alliance, Ohio.

tief gebohrter Graphitstab, als Kathode eine angespitzte Kohleelektrode verwendet. Gemessen werden die Linien Na 3303,0 Å und 3302,3 Å gegen Li 3232,6 Å als „innerem Standard" sowie K 4044,1 Å und 4047,2 Å gegen Rb 4215,6 Å. Die Störungen der Na-Emission durch Zn 3302,9 Å und der K-Emission durch Fe 4045,8 Å und die Cyanbanden werden durch „spektrographische Puffer" herabgemindert, wobei sich Bariumcarbonat für Na und Lithiumcarbonat für K als geeignet erweisen. Während Na keinen Einfluß auf das Intensitätsverhältnis K:Rb ausübt, bewirkt K eine Erhöhung des Na:Li-Intensitätsverhältnisses. Da beim Vorliegen von mehr als 2 mg K in der 10 mg Probe das Na:Li-Verhältnis konstant bleibt, wird für die Na-Bestimmung ein Zusatz von K vorgeschrieben. – *Arbeitsvorschrift.* Das staubfein gemahlene Probematerial wird für die Na-Bestimmung im Verhältnis 1:6, für die K-Bestimmung im Verhältnis 1:4 mit dem jeweils geeigneten „inneren Standardpufferzusatz" gemischt und davon Proben zu je 10 mg in die Höhlung der Graphitelektrode eingewogen. Für die Na- und K-Bestimmung ist je eine Aufnahme notwendig. Eine Doppelbestimmung von Na und K erfordert etwa 1,5 Std; die Reproduzierbarkeit der Methode beträgt $\pm 4\%$, die Übereinstimmung mit chemisch ermittelten Werten ist ausreichend. H. Zettler.

**Kohlenwasserstoffgemische.** W. Fuchs und H. Pietsch[1] berichten über die quantitative *Ultrarotanalyse von Kohlenwasserstoffgemischen* mit einem halbautomatischen Doppelstrahlspektrometer mit Steinsalzoptik (Leitz, Wetzlar). Voraussetzung für die Zuverlässigkeit der Ergebnisse ist die Auswahl ungestörter Schlüsselbanden und die Erfüllung des Lambert-Beerschen Gesetzes (additive Zusammensetzung der Spektren von Gemischen aus denen der reinen Komponenten). Zur Auswertung wird ein Rechenschema benutzt, welches als Meßgrößen die Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_{i,\nu}$ der Komponenten $i$ bei den charakteristischen (Schlüssel-) Frequenzen $\nu$ enthält und auf Systeme mit mehreren Gleichungen mit einer entsprechenden Zahl von Unbekannten angewendet werden kann. Mit diesem Schema und einem gestaffelten Gleichungssystem lassen sich die Konzentrationen $C_i$ aus den aus der Bandenhöhe ermittelten Extinktionen $\varepsilon_\nu = \Sigma\, \varepsilon_{i,\nu}$ mit einer elektrischen Rechenmaschine schnell errechnen. Das Verfahren ist besonders für Serienanalysen geeignet. Im binären System *Toluol-n-Hexan* wurde auf diese Weise das Hexan mit einem Fehler von + 1,7% bestimmt ($\lambda_1 = 9{,}0\,\mu$, $\lambda_2 = 9{,}2\,\mu$). Bei der Analyse des Dreistoffsystems *Benzol/Toluol/n-Hexan* ($\lambda_1 = 5{,}3\,\mu$, $\lambda_2 = 9{,}0\,\mu$, $\lambda_3 = 11{,}25\,\mu$) betrug der mittlere Fehler + 1,3%. H. Specker.

**Eine Schnellmethode zur Bestimmung von ungesättigten, gasförmigen Kohlenwasserstoffen durch anodische Halogenierung** haben K. Bratzler und H. Kleemann[2] entwickelt. Sie beruht darauf, daß man das zu untersuchende Gas in möglichst feiner Verteilung in schwefelsaurer Kaliumbromidlösung an einer Platinanode vorbeileitet, wo sich die Olefine mit dem elektrolytisch entwickelten Brom verbinden. Der Elektrolyt durchfließt die Zelle kontinuierlich und vermischt sich hinter ihr mit ebenfalls kontinuierlich zulaufender Kaliumjodid-Stärkelösung, wodurch schon ein sehr geringer Bromüberschuß angezeigt wird. Man regelt den Elektrolysierstrom entweder mit der Hand so, daß das abfließende Lösungsgemisch immer nur eine ganz schwache Blaufärbung besitzt, oder man regelt ihn selbsttätig, indem man Licht durch den Flüssigkeitsstrom auf eine Photozelle mit Verstärker, Steuerkontakt usw. fallen läßt. Die Umsetzung zwischen den Olefinen und dem an der Anode entwickelten Brom verläuft nicht quantitativ, weshalb die Beziehung zwischen Olefingehalt und Stromaufwand durch Vorversuche mit bekannten Olefin-

[1] Erdöl u. Kohle 7, 631—632 (1954). Techn. Hochschule Aachen.

[2] Erdöl u. Kohle 7, 559–561 (1954). Lab. Adsorptionstechn., Frankfurt/M.

konzentrationen ermittelt werden muß. Die Lage der so erhaltenen Eichkurve hängt stark von der Durchmischung von Gas und Flüssigkeit ab; beispielsweise ist eine Frittenwaschflasche bedeutend wirksamer als eine Spiralwaschflasche. Unter gleichen Bedingungen setzt sich Propylen in höherem Maße um als Äthylen, Butylen übertrifft beide. Sind verschiedene Olefine im Gas enthalten und will man sie einzeln bestimmen, dann schaltet man vor die Elektrolysierzelle ein Rohr mit Aktivkohle, welches zunächst alle Olefine vollständig adsorbiert. Nach einiger Zeit schlägt zuerst das Äthylen durch und erreicht bald dieselbe Konzentration wie vor der Kohlensäule, später folgt das Propylen, zuletzt das Butylen. — Eine Abbildung und Beschreibung der Apparatur an dieser Stelle erübrigt sich, weil das Gerät im Handel erhältlich ist[1]. F. Neumann.

**Die Analyse von Mineralölen durch UR-Spektroskopie** wird von J. Favre[2] beschrieben. Der Bereich des verwendeten Spektrographen lag zwischen 7,5 und 15 m$\mu$. Öle, die keine Olefine enthalten, wurden durch Destillation zwischen 30° und 150° C in 8 Fraktionen zerlegt, wobei noch ein Rückstand blieb. Darin konnten, bei den höher siedenden Fraktionen und beim Rückstand erst nach weiterer Reinigung durch Adsorption an Silicagel, durch Messung der Absorption im Ultrarot 28 Kohlenwasserstoffe und 6 Aromaten ermittelt werden. Für die fraktionierte Destillation werden günstigere Temperaturgrenzen mitgeteilt. — Olefinhaltige Öle werden zunächst durch Destillation ebenfalls in 8 Fraktionen zerlegt und darin einzelne Gruppen von Olefinen nachgewiesen, z. B. $\alpha$-, $\alpha\beta$-, und $\beta$-trans-Olefine, die zwischen 10,05 und 11,25 m$\mu$ absorbieren. Mit Schwefelsäure entfernt man die ungesättigten Verbindungen und bestimmt im Rückstand die gesättigten. G. Denk.

**Zur Trennung von Schmierölkomponenten** werden in einer Arbeit von G. E. Irish und A. C. Karbum[3] Fragen der eluierenden Chromatographie grundlegend behandelt. Mit Hilfe von Säulen unterschiedlicher Dimensionierung — von etwa 3 m Länge, 50 mm ⌀ bis herab zu 1,2 m, 13 mm ⌀ — werden das typische Verhalten paraffinischer und cyclischer („naphthenischer") Öle, der Einfluß des Adsorbenses, sowie vergleichsweise das Elutionsvermögen verschiedener Lösungsmittel geprüft. Die Resultate sind in 11 Diagrammen zusammengestellt, aus denen auch Hinweise für Trennungsmöglichkeiten in der Praxis gewonnen werden können. R. Klockmann.

**Zur polarographischen Bestimmung von freiem Schwefel in Petroleum und anderen Kohlenwasserstoffen** haben S. Harrison und D. Harvey[4] folgende *Arbeitsvorschrift* angegeben: 5 ml der Probe werden in 20 ml einer 0,2 m Lösung von Ammoniumacetat in Eisessig gelöst, es wird mit Stickstoff behandelt (5 min) und unmittelbar nach Einfügen der Bodenanode an der Tropfkathode ($m$ = 1,8 mg sec$^{-1}$, $t$ = 6,6 sec) zwischen 0 und — 1,2 V polarographiert. Die Höhe der Stufe bei — 0,39 V ist in Lösungen, die $10^{-6}$ bis $10^{-5}$ Teile Schwefel enthalten, der Konzentration proportional. Bei höheren Gehalten treten Störungen durch Bildung von Quecksilbersulfid und bei einem Gehalt von mehr als $6 \cdot 10^{-6}$ Teilen Schwefel durch Auftreten eines Maximums auf, zu dessen Unterdrückung Gelatine nicht verwendet werden kann. Andere organische Schwefelverbindungen (Sulfide, Disulfide, Thiophenole, Mercaptane, Thiophen) stören nicht, Thiophenol und z. B. Thio-p-Kresol erst bei 25fachem Überschuß. Die untere Grenze der Nachweisbarkeit liegt bei $5 \cdot 10^{-7}$ Teilen Schwefel. K. Cruse.

[1] DRP 731326; Hersteller: O. Huther, Glastechn. Werkst., Langen (Hessen).
[2] Spectrochim. Acta **6**, 98—109 (1954). Inst. Franç. du Pétrole, Paris.
[3] Analyt. Chemistry **26**, 1445—1451 (1954). Ethyl Corp., Detroit, Mich. (USA).
[4] Analyst (London) **79**, 640—643 (1954). Imp. Chem. Ind. Ltd., Billingham, Co. Durham (England).

**Zur Frage der Bestimmung von elementarem Schwefel in Benzin durch den SOMMER-Test** macht G. E. MAPSTONE[1] Bemerkungen in Zusammenhang mit einer Veröffentlichung von A. ALBERT[2]. Nach dessen Angaben soll der Test nicht brauchbar sein für mit Plumbit behandelte Benzine und solche, die Olefine enthalten. Demgegenüber stellt MAPSTONE fest, daß der Test von ihm gerade für solche Benzine entwickelt worden war[3] und sich dafür stets bewährt hat. Andere Beobachtungen von ALBERT (der Test wird geschwächt oder negativ, wenn das Benzin mit $Na_2S$, $NaHSO_3$ usw. gewaschen wird; der Test wird verstärkt durch Vorbehandeln des Benzins mit Schwefelsäure; für mit Hypochlorit behandeltes Benzin kann der Test nicht angewendet werden, Auftreten von rosa statt blauer Farbe) lassen sich auf Grund bekannter chemischer Reaktionen erklären. A. ALBERT[4] bemerkt in einer neuen Stellungnahme, daß die Differenzen in den beiderseitigen Versuchsergebnissen möglicherweise auf die Verwendung von Rohbenzinen verschiedener Herkunft zurückzuführen sind. Im einzelnen sucht der Verf. die Erklärungsversuche von MAPSTONE zu widerlegen. R. HELMERS.

**Zur Bestimmung des Benzolgehaltes in Extraktionsbenzinen** eignet sich nach H. PARDUN und R. NEUMANN[5] sehr gut die *Messung der UV-Absorption* bei den Wellenlängen der Absorptionsmaxima (249, 255 oder 261 mμ), wobei bis zu 2 mg Benzol herab in 100 ml Benzin mit ausreichender Genauigkeit erfaßt werden. Weniger empfindlich ist die *Messung der spezifischen Dispersion*. Dagegen empfehlen die Verff. sehr die Bestimmung durch *Adsorption an Kieselgel*, die ohne besonderen apparativen Aufwand durchzuführen ist. Es werden zwei Arbeitsweisen angegeben, die Eintragsadsorption und die Frontalanalyse. Das Adsorptionsmittel (Kieselgel $E_e$, DIN 50—DIN 80, Gebr. Herrmann, Köln-Ehrenfeld) wird vor Gebrauch über Nacht bei 110° C getrocknet. *Eintragsadsorption.* Man läßt 10 ml des zu prüfenden Benzins zu 7 ± 0,05 g Kieselgel zulaufen und schüttelt 30 sec lang. Mit einem ABBÉschen Refraktometer bestimmt man bei 20° C den Brechungsindex des ursprünglichen Benzins ($n_D$) und nach dem Absetzen des Kieselgels den Brechungsindex der klaren Flussigkeit ($n_{D_1}$). Der Benzolgehalt in Gewichtsprozenten *(B)* wird nach folgender Formel berechnet: $\log B = \frac{\log[(n_D - n_{D_1}) \cdot 10^4] - 0{,}905}{0{,}878}$. Im Bereich von 0–6% Benzol beträgt die mittlere Abweichung ± 0,188. Im Betrieb lassen sich daher 0,2% Benzol überschreitende Veränderungen des Gehalts rasch nach diesem Verfahren erkennen. Die Siedegrenzen des Extraktionsbenzins müssen zwischen 60 und 80° C liegen. Hohe Gehalte an hochsiedenden Bestandteilen erfordern experimentelle Neubestimmung der Konstanten. *Frontalanalyse.* Man beschickt ein Chromatographierrohr von etwa 400 mm Länge und 10 mm Durchmesser, das am Ende in eine etwa 50 mm lange Capillare mit 4 mm äußerem, 1 mm innerem Durchmesser übergeht und dort mit einem genügend großen Wattestückchen verschlossen wird, mit 10,0 g Silicagel; durch leichtes Klopfen erzielt man hohlraumfreie Schichtung des Gels. 12 ml des zu prüfenden Benzins oder mehr pipettiert man auf die Säulenfüllung und verschließt das Rohr oben lose mit einem Korkstopfen. Der erste Tropfen erscheint nach beiläufig 10 min. Man fängt 3 Fraktionen hintereinander zu je 0,5 ml auf. In der dritten Eluatfraktion bestimmt man den Brechungsindex. % Benzol $= (n_D - n_{D_1}) \cdot 10^4/8{,}72$. Die Untersuchung erfordert ungefähr

[1] Erdöl u. Kohle **7**, 826—827 (1954). Boksburg-North, Transvaal (Südafrik. Union).
[2] Erdöl u. Kohle **7**, 289 (1954); vgl. diese Z. **144**, 311 (1955).
[3] MAPSTONE, G. E.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 498 (1946).
[4] Erdöl u. Kohle **7**, 827—828 (1954). Frankfurt/M.-Schwanheim.
[5] Fette Seifen einschl. Anstrichmittel **56**, 463—470 (1954). Margarine-Union A-G, Hamburg-Bahrenfeld.

20 min. Im Bereich von 0,5—10% Benzol beträgt die mittlere Abweichung vom Sollwert + 0,17%, auf das zu untersuchende Benzin bezogen, und steigt auf — 0,5% bei Erhöhung des Benzolgehalts auf 20%, doch empfiehlt sich dann Verdünnung mit benzolfreiem Benzin. Die Konstante 8,72 gilt nur für Benzine mit den Siedegrenzen 60—80° C. Unter- oder Überschreitung erfordert neue Ermittlung der Konstante. — *Zur Bestimmung des Paraffin- und Naphthenkohlenwasserstoffgehalts* mißt man den Brechungsindex des Benzins bei 20 ± 0,1° C und die Dichte mit Hilfe eines 10 ml-Pyknometers bei gleicher Temperatur auf zwei Einheiten der 4. Dezimale genau unter Berücksichtigung des Luftauftriebs. Die spezifische Refraktion des Benzins $R_{Bi} = (n - 1)/D$ wird in die Formel von LEITHE eingesetzt:

$$\text{Gew.-\% Paraffin} = \frac{100\,(R_{\text{Bi}} - R_{\text{Naphth.}}) - \%\ \text{Arom.}\ (R_{\text{Arom.}} - R_{\text{Naphth.}})}{R_{\text{Paraff.}} - R_{\text{Naphth.}}},$$ wenn

der Benzolgehalt bekannt ist. Die Konstanten sind: $R_{\text{Paraff.}} = 0{,}5676$, $R_{\text{Naphth.}} = 0{,}5475$ und $R_{\text{Arom.}} = 0{,}5701$. Die Summe der Paraffinkohlenwasserstoffe und des Benzols von 100 abgezogen, ergibt den *Naphthengehalt.* H. FREYTAG.

**Die komplexometrische Bestimmung von Tetraäthylblei in Benzin** wird von O. I. MILNER und G. F. SHIPMAN[1] vorgeschlagen[2]. Die Titration wird im wesentlichen nach H. FLASCHKA[3] durchgeführt, ein Zusatz von Standardmagnesiumlösung dient zur schärferen Kenntlichmachung des Titrationsendes. Die selten vorkommenden Störungen durch Zink, Kupfer, Nickel etc. kann man mit Kaliumcyanid beseitigen. — *Ausführung.* Man extrahiert nach der ASTM-Methode[4] mit konz. Salzsäure, fügt 2 g Weinsäure zu, neutralisiert mit konz. Ammoniak, fügt 15 ml Ammoniak im Überschuß und 0,3 g Indicatorpulver (0,2 g Eriochromschwarz T mit 100 g Ammoniumchlorid auf eine Feinheit von 40 bis 50 mesh verreiben) zu, versetzt mit genau 1 ml 0,05 n Magnesiumchloridlösung und titriert mit 0,05 n Komplexon III-lösung. Bei der Berechnung muß selbstverständlich die zugegebene Magnesiumchloridmenge subtrahiert werden. K. BRODERSEN.

**Ein automatisches Titrationsgerät zur coulometrischen Titration des Mercaptangehalts in Petroleum** mit Silber-Ionen und amperometrischer Endpunktsanzeige beschreibt F. A. LEISEY[5]. Die Reproduzierbarkeit ist weit besser als bei zum Vergleich herangezogenen colorimetrischen Messungen. Mit potentiometrischen Analysen verglichen liegen die beobachteten Abweichungen unter 2%. Große Chloridgehalte und kleine Bromidgehalte stören nicht. Schwefelwasserstoff wird am besten mit Cadmiumsulfat entfernt. Die coulometrische Titration vor und nach dem Behandeln mit Cadmiumsulfat ermöglicht auch die Bestimmung des Schwefelwasserstoffgehalts. — *Ausführung.* Es wird in 100 ml 95%igem Äthylalkohol titriert, dem 50 ml Benzol, 0,5 g Ammoniumnitrat und 2 ml konz. Ammoniak zugesetzt sind. Silber-Ionen werden anodisch aus einer Silberdrahtelektrode (35 × 3 mm) entwickelt, die gegen eine gleichgroße Platinelektrode geschaltet ist. Sobald sämtliches Mercaptan als Silbermercaptid gefällt ist, vermittelt der bei überschüssig erzeugten Silber-Ionen stark ansteigende Diffusionsstrom zwischen einer Goldkathode und einer Platinanode, der an einem Galvanometer beobachtet werden kann, die Belichtung einer Photozelle, wodurch der Generatorstrom automatisch abgeschaltet wird. Bei Vorschalten

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1222—1223 (1954). Socony-Vacuum Labs., Paulsboro, N. J. (USA).

[2] Einen ähnlichen Vorschlag vgl. A. GRÜNWALD, Erdöl u. Kohle, **6**, 550 (1953); vgl. diese Z. **143**, 146 (1954).

[3] Mikrochim. ver. Mikrochim. Acta **39**, 315 (1952); vgl. diese Z. **138**, 272 (1953).

[4] ASTM-Stand. on Petroleum Prod. and Lubric., Method D 526—48 T (1952).

[5] Analyt. Chemistry **26**, 1607—1609 (1954). Standard Oil Co., Whiting, Ind. (USA).

einer Probetitration zur Einstellung dieses Endpunktes sind allein Dauer und Stärke des konstanten Generatorstroms für das Ergebnis maßgebend. Es wird 2—5 min bei 5—10 mA, entspr. 3—300 $\mu$g Mercaptan je ml, titriert. K. Cruse.

**Zur Berechnung des Gehalts an Ringverbindungen** und der Kohlenstoffverteilung in aromatischen Petroleumfraktionen wurden von R. N. Hazelwood[1] Formeln unter Verwendung von Refraktionsindex, Dichte und Molekulargewicht entwickelt. Die Abweichungen der bei bekannten Mischungen erhaltenen Werte sind jenen äquivalent, die mit wesentlich mehr experimentellen Angaben nach anderen Methoden gewonnen wurden. Benutzt wurden die „charakteristischen Faktoren" der Kohlenwasserstoffe[2]. Die Ableitungen der notwendigen Gleichungen sowie die Einführung eines neuen charakteristischen Dichtefaktors („density intercept") sind dem Original zu entnehmen. H. Freytag.

**Über die Bestimmung von Naphthenen des Cyclohexantyps in Benzinen** nach dem Verfahren von H. C. Rampton[3] berichten A. T. Polishuk, C. K. Donnell und J. C. S. Wood[4]. Das Verfahren wurde in bezug auf den Dehydrierungsapparat und die Durchführung der Analyse etwas modifiziert. Bei der Bestimmung der $C_6$- und $C_7$-Kohlenwasserstoffe ergaben sich gegenüber den Sollwerten Abweichungen von etwa 1%. Mit den Ergebnissen der Ultrarotanalyse stimmen die Zahlenwerte für die $C_6$- bis $C_8$-Kohlenwasserstoffe auch auf etwa 1% überein. Parallelbestimmungen sind auf etwa 0,5% reproduzierbar. H. Freytag.

**Ein Verfahren zur Bestimmung der Alterungsneigung von Mineralölen** wird von O. Widmaier[5] beschrieben. Das zu untersuchende Öl wird einer Alterung durch Erhitzen im Sauerstoffstrom unterworfen. Man fängt die entstehenden flüchtigen Oxydationsprodukte in einer Vorlage auf und bestimmt darin Säuren, Aldehyde und Ketone maßanalytisch. — *Ausführung.* 50 ml derzu untersuchenden Probe kommen in das innere Gefäß des zur Ölalterung dienenden Apparates (Abb. 1), das durch siedendes Äthylenglykol, das sich in $k$ befindet, auf 190° C gehalten wird. Durch den Trockenturm $p$, den Strömungsmesser $n$ und die Flasche $o$ wird Sauerstoff mit der Geschwindigkeit 5 ml/sec eingeleitet. Die entweichenden Gase passieren die zwei mit Wasser beschickten Waschflaschen $g$, in welchen Säuren, Aldehyde und Ketone quantitativ zurückgehalten werden. Nach 3 Std

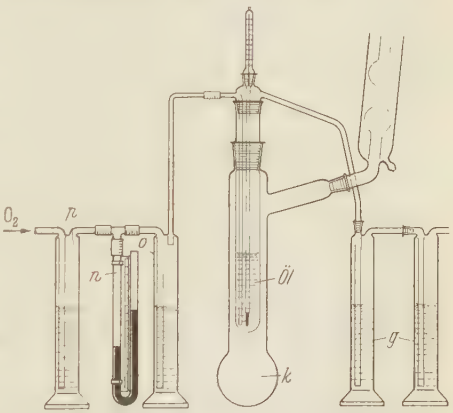



Abb. 1. Alterungsgerät für Mineralöl nach Widmaier.

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1073—1076 (1954). Line Material Co., South Milwaukee, Wis. (USA).

[2] Smittenberg J., u. D. Mulder: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **67**, 813 (1948). C. C. Martin and A. Sankin: Analyt. Chemistry **25**, 206 (1953); vgl. diese Z. **144**, 69 (1955).

[3] Analyt. Chemistry **21**, 1377 (1949); vgl. diese Z. **132**, 76 (1951).

[4] Analyt. Chemistry **26**, 1087—1089 (1954). Sun Oil Co., Norwood, Pa. (USA).

[5] Erdöl u. Kohle **7**, 569—572 (1954). Nitag Deutsche Treibstoffe AG, Lingen.

wird der Versuch unterbrochen und der Inhalt der Waschflaschen wird auf 200 ml ergänzt. In 50 ml titriert man die freien Säuren, indem man einen kleinen Überschuß an 0,1 n Natronlauge zusetzt und den Überschuß mit 0,1 n Salzsäure gegen Phenolphthalein als Indicator zurückmißt. — Zur Bestimmung der Summe von Aldehyden und Ketonen dient die Umsetzung mit Hydroxylaminhydrochlorid. Man neutralisiert 50 ml Lösung zunächst mit 0,1 n Natronlauge gegen Methylorange als Indicator, fügt 25 ml 0,5%ige $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung zu, läßt unter häufigem Schütteln $^1/_4$ Std reagieren und titriert dann mit 0,1 n NaOH-Lösung auf den ersten Umschlagspunkt. 1 Mol NaOH entspricht 1 Mol Aldehyd oder Keton.

A. Kurtenacker.

**Die Reinheitsprüfung von Benzol durch Messungen der Dielektrizitätskonstanten** geben R. Mecke und K. Rosswog[1] an. Dabei wird festgestellt, daß Benzol durch monatelanges Stehenlassen über Natrium nicht getrocknet werden kann. Durch 4stündiges Behandeln in der von G. Kortüm und H. Walz[2] angegebenen Umlaufapparatur läßt sich Benzol völlig wasserfrei erhalten, wie am Konstantwerden der DK erkannt werden kann. DK-Bestimmungen an Benzolen verschiedener Herkunft ergeben Abweichungen bis zu 0,15%, wobei die Meßgenauigkeit $\pm$ 0,005% beträgt. Durch Aufnahme des *Ultrarotspektrums* erkennt man Toluol als einzige Verunreinigung. Ein Vergleich der Differenzen der Brechungsindices von Toluol und Benzol mit den Dielektrizitätskonstanten der beiden Stoffe ergibt, daß der Unterschied der DK 0,0993, der Unterschied der Brechungsindices aber nur 0,0048 Einheiten beträgt. Beide Konstanten sind auf $\pm$ 0,0001 Einheiten genau meßbar, so daß sich für die Bestimmung von Toluol in Benzol die Messung der DK besser eignet als die Messung des Brechungsindexes im Refraktometer. Die Nachweisgrenze läßt sich durch Auswertung des UR-Spektrums noch um 1 Zehnerpotenz (in Mol Liter) senken. Die gleiche Genauigkeit wie mit dem UR-Spektrum erreicht man mit der Kryoskopie, wie Untersuchungen von F. W. Thomsen und A. R. Ubbelohde[3] gezeigt haben.

K. Brodersen.

**Zur Bestimmung freier Indolylessigsäure in Pflanzengeweben** benutzen A. J. Vlitos und W. Meudt[4] ihre früher beschriebene papierchromatographische Methode zur Bestimmung von Indolverbindungen[5] in Kombination mit dem Extraktionsverfahren von N. P. Kefford[6]. 300 g gefrorene, feingemahlene Pflanzensubstanz werden 12—24 Std bei — 10° C mit Äthanol extrahiert. Nach Abdampfen des Alkohols im Vakuum wird der wäßrige Rückstand mit 0,1 n Phosphorsäure zu $p_H$ 4,0 angesäuert und nach Zugabe von Glucose bis zur Sättigung der Lösung dreimal mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt wird auf 2,5 ml eingeengt und zum Chromatogramm auf Whatman Nr. 1 bei — 10° C benutzt. Verglichen wird mit einer gleichartig behandelten Standardreihe von 0,1, 0,25, 0,5, 1,0, 2,5 und 5 $\mu$g Indolylessigsäure. Die Genauigkeit der Methode beträgt $\pm$ 3%. Kurzes Kochen, sowie Ultrarotstrahlung von 0,2 g cal/cm²/min bis zu 180 min zerstört Indolylessigsäure im Pflanzengewebe nicht. Bis zu 3 Std ist sie stabil. Nach 76 Std wird sie bei $p_H$ 1,5—3 abgebaut.

W. Grütz.

---

[1] Angew. Chem. **66**, 75—78 (1954). Univ. Freiburg/Br.

[2] Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 75 (1953).

[3] Trans. Faraday Soc. **46**, 351 (1950).

[4] Contr. Boyce Thompson Inst. **17**, 401–411 (1954). Boyce Thompson Inst., Yonkers, N. Y. (USA).

[5] Contr. Boyce Thompson Inst. **17**, 197—202 (1953).

[6] J. exper. Botany (im Druck).

**Pflanzenschutzmittel.** *Zur Bestimmung des γ-HCH-Gehaltes im Isomerengemisch* bedient sich R. Lohse[1] eines biologischen Testes an Calandria granaria L. (Kornkäfer). 40 Petri-Schalen werden mit je 25 Käfern besetzt und je 4 Schalen parallel zu einem Versuch verwendet, damit sich sofort Prozentzahlen ergeben. Die Wirkstoffe werden in Acetonlösung auf Filtern verteilt (0,2 ml je Filter), und zwar in den Verdünnungen 0,01, 0,03, 0,05, 0,07, 0,09 mg *γ-HCH* je ml und in den Rohstoff-Verdünnungen 3:10000:8100:6400:4900 und :3600. Kontrollen erfolgen nach 18, 24 und 43,5 Std. Gezählt werden die endgültigen Rückenlieger; diese müssen aber eine volle Stunde beobachtet werden. Es ergeben sich 3 Eichkurven. Die Verdünnung 1:4000 ist brauchbar bei einem γ-HCH-Gehalt von 4 bis 36%, 1:10000 von 10 bis 100%, 1:16000 von 16 bis 100%.

*Für die Isolierung von γ-Hexachlorcyclohexan* (γ-HCH) aus öligen Lösungen beschreiben W. Hoffmann und E. Hoffmann[2] zwei Verfahren. Bei dem *Extraktionsverfahren* wird das γ-HCH aus der öligen Lösung mit Essigsäureanhydrid ausgeschüttelt. Das Anhydrid wird dann durch Kochen mit Alkohol zersetzt; schließlich dampft man auf dem Wasserbade völlig ein. Das aus dem Rückstande auskristallisierende γ-HCH wird durch Absaugen auf Ton und Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Erstarrende Fette müssen im Arbeitsgang durch flüssige Öle ausgetauscht werden. — Bei dem *Destillationsverfahren* wird das γ-HCH aus der öligen Lösung zusammen mit zugesetzter Phenylessigsäure herausdestilliert. Die Phenylessigsäure trennt man von γ-HCH mit Natriumhydrogencarbonat. Die weitere Reinigung kann ähnlich wie beim Extraktionsverfahren vorgenommen werden. Das Extraktionsverfahren liefert bessere Resultate.

Nach L. C. Mitchell[3] kann man papierchromatographisch *in Gemischen von technischem HCH, Lindan, technischem DDT und DDD (Rhothane)* je nach Bedarf verschiedene Komponenten trennen. Stationäre Phase 1 ist 1%ige ätherische Lösung von gereinigtem Sojabohnenöl, stationäre Phase 2 ist 20%ige ätherische Lösung von Dimethylformamid, stationäre Phase 3 ist ebensolche 25%ige Lösung. Bewegliche Phase 1 ist 75%iges wäßriges Aceton oder 75%iges Dioxan, bewegliche Phase 2 ist n-Hexan, bewegliche Phase 3 ist farbloses Mineralöl (sp. Gew. 0,775 bis 0,825 bei 15,5° C) mit 3% Dimethylformamid. Mit der stationären Phase 1 + beweglicher Phase 1 gelingt die Trennung von HCH, DDD und DDT (ohne Isomerentrennung). Stationäre Phase 2 + bewegliche Phase 2 (unterhalb 25° C zu verwenden) bzw. stationäre Phase 3 + bewegliche Phase 3 (oberhalb 25° C zu verwenden) ermöglichen die Trennung der 4 wichtigsten HCH-Isomeren und Trennung von DDT, nicht jedoch Trennung von DDD und Lindan. Die Flecken werden mit gewissen Modifikationen in der von L. C. Mitchell und W. I. Patterson[4] beschriebenen Weise sichtbar gemacht.

*Für Toxaphen und Chlordan* gibt H. Meltzer[5] *Nachweisreaktionen* an. Aus Stäubemitteln extrahiert man die Wirkstoffe mit Aceton oder Methyläthylketon. Der filtrierte Extrakt wird mit dem gleichen Vol 10%iger Natronlauge einige Minuten unter dauerndem Schütteln auf dem Wasserbad erwärmt, ohne zum Sieden zu

[1] Pharmazie **9**, 746—752 (1954). VEB Cirine-Werk, Oberlichtenau.

[2] Arzneimittel-Forsch. **4**, 631—633 (1954). Privatlab., Hannover-Kleefeld.

[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **37**, 996—1001 (1954). Food and Drug Administr., Washington 25, D. C., (USA).

[4] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 920 (1952); **36**, 553 (1953); vgl. diese Z. **140**, 58 (1953); **141**, 385 (1954).

[5] Nachrichtenbl. dtsch. Pflanzenschutzdienst (Berlin), N. F., **8**, 181—183 (1954). Biol. Zentr.-Anst. Berlin-Kleinmachnow.

bringen. Es bilden sich zwei Schichten, deren untere man verwirft, während man die obere braune mit etwas Lösungsmittel zu einem hellen Farbton verdünnt und über Nacht stehen läßt. Versetzt man nun 2—3 ml der geklärten Lösung mit einigen Tropfen konz. Salzsäure, so entsteht beim Erwärmen über gelb und braun eine dunkelrote Färbung bei Toxaphen, eine blaugrüne bis dunkelgraue bei Chlordan. Methyläthylketon erzeugt im letzten Fall eine braungrüne Farbe. In Pyridin gelöst und mit dem gleichen Volumen 10%iger Natronlauge erwärmt gibt Toxaphen eine blutrote, Chlordan eine karminrote Färbung. DDT und HCH geben unter den beschriebenen Bedingungen keine Farbreaktionen und verursachen auch keine Störungen. Auf flüssige Zubereitungen sind die Reaktionen wegen störender Beistoffe nur teilweise anwendbar.

*Für die Bestimmung des Acaricids p-Chlorbenzyl-p-chlorphenylsulfid (Chlorbenside) und des entsprechenden Sulfons* schlagen D. J. Higgons und D. W. Kilbey[1] zwei colorimetrische Methoden vor. Die eine beruht auf der Kondensation (unter Rotfärbung) mit m-Dinitrobenzol; sie gibt hohe Blindwerte, ist aber empfindlich und anscheinend spezifisch für das Sulfon auch in Gegenwart von Chlorbenside, Chlorbenside-sulfoxyd, DDT und Lindan. Man gibt zu einer Lösung, die in 0,2 ml Alkohol 0,1 mg Substanz enthält, 0,2 ml 2%ige alkoholische Lösung von reinstem m-Dinitrobenzol, dann 0,2 ml 2,5 n Kalilauge. Nach Umschütteln läßt man 1 Std bei 25° C im Dunkeln stehen, kühlt ab und gibt 5 ml Alkohol zu. — Die andere Methode beruht auf einer Nitrierung praktisch unter gleichen Bedingungen wie bei der Schechter-Haller-Methode für DDT. Hierbei gibt das Sulfid eine gelblichrote, das Sulfon eine blaue, derjenigen aus DDT sehr ähnliche Färbung. Dadurch ergeben sich für die 2. Methode ziemliche Unsicherheiten.

*Sieben verschiedene Thiophosphorsäureester* konnte J. W. Cook[2] durch Papierchromatographie trennen. Das Papier wird mit einer Lösung von 4 ml Mineralöl (U. S. P. grade) in 96 ml Äthyläther getränkt. Als bewegliche Phase dient eine Mischung aus Äthanol—Aceton—Wasser (1:1:2). Zur Sichtbarmachung wird als neue Methode empfohlen, die trockenen Streifen mit einer Lösung von N-Bromsuccinimid zu besprühen (0,09 g N-Bromsuccinimid in 50 ml Methylchloroform [5—6mal mit Wasser gewaschen] lösen; zum Gebrauch auf das Fünffache verdünnen) und dann mit Fluoresceinlösung zu besprühen (0,33 g Fluorescein in 100 ml 0,1 n Natronlauge; zum Gebrauch 3 ml mit Äthanol auf 100 ml bringen). Die Flecke erscheinen gelbgrün fluorescierend auf einem rosa Grund von bromiertem Fluorescein (durch den Bromüberschuß) außerhalb der Flecke. Auch Betrachtung im UV-Licht wird empfohlen.

$R_f$-Werte und nachweisbare Mengen:

| | $R_f$ | µg | | $R_f$ | µg |
|---|---|---|---|---|---|
| Systox, unbekannte Komponente | 0,10 | — | Parathion | 0,52 | 4 |
| Systox-Isomere | 0,47 | 1—2 | Diazinon | 0,61 | 2 |
| Isosystox-Isomere | 0,99 | 1—2 | Chlorthion | 0,70 | 10 |
| EPN | 0,35 | 1—2 | Methylparathion | 0,85 | 2 |
| | | | Malathion | 0,93 | 2 |

J. W. Cook[3] konnte ferner zeigen, daß auf diesen Fleckentest wohl noch das im Licht entstehende unbekannte Umwandlungsprodukt aus Systox, nicht aber das entsprechende Produkt aus Isosystox und ebensowenig das in der Pflanze ent-

[1] Chem. and Ind. **1954**, 1359—1360. Boots Pure Drug Co., Ltd., Nottingham (Engl).

[2] J. Assoc. off. agric. Chemists **37**, 984—987, 987—989 (1954). Food and Drug Administr., Washington D. C. (USA).

[3] J. Assoc. off. agric. Chemists **37**, 989—996 (1954).

stehende Umwandlungsprodukt ansprechen. Im Chromatogramm liegen jedoch auch hier neue Flecke an gleicher Stelle wie bei Systox: sie können aber nur durch Prüfung der Cholinesterasehemmung erkannt werden. — Weiterhin werden die UR-Absorptionsspektren von Systox, Isosystox und ihren im Licht entstehenden Umwandlungsprodukten wiedergegeben. Sie zeigen, daß in den „Lichtprodukten" die $P = S$-Bindung des Systox und die $P = O$-Bindung des Isosystox noch erhalten geblieben sind.

*Für die Bestimmung von Sesamin, Sesamolin und Sesamol*, 3 Bestandteilen des als Pyrethrum-Synergist wirksamen Sesamöls (aus dem Samen von Sesamum indicum L.), gibt M. Beroza[1] Verfahren an, die besonders zuverlässig sein sollen. Sesamin trennt man hierbei chromatographisch ab. Dazu dient eine Säule von 2,3 cm lichter Weite und 42 cm Länge, die mit etwa 80 g Kieselsäure, aufgeschlämmt in i-Octan, beschickt wird. Man wäscht mit 100 ml 15%iger Lösung von Äthylacetat in i-Octan, dann mit 75 ml i-Octan vor. 8—10 g des zu analysierenden Öles werden in 25 ml i-Octan gelöst auf die Säule gegeben. Von Konzentraten nimmt man nur 0,5—1,0 g, löst in wenig Chloroform und gibt i-Octan bis fast zur Trübung dazu. Diese Lösungen werden mit mehreren Anteilen i-Octan bzw. Chloroform-Octangemisch (1:2) in die Säule hineingewaschen. Dann wird mit 3,5%iger Lösung von Äthylacetat in i-Octan unter Druck entwickelt (etwa 400 ml/Std). Die Fraktionen erkennt man durch Extinktionsmessungen bei 280, 288 und 300 mμ. Sesamolin liegt vor, wenn das Verhältnis dieser Extinktionen 0,9:1,0:0,48 beträgt. Gewöhnlich erscheint Sesamolin zwischen 1300 und 1900 ml. Danach erscheint Sesamin, gekennzeichnet durch das Verhältnis 0,9:1,0:0,14. Wenn das Verhältnis $E_{288}:E_{300}$ 2,25 erreicht hat, wird mit 8%iger Esterlösung eluiert. Die Sesaminfraktion dampft man ein, löst den Rückstand in 3—5 ml Chloroform und filtriert. Das Filtrat wird im Reagensglas eingedampft, die letzten Chloroformspuren werden durch halbstündiges Erhitzen im Vakuum auf 60° C entfernt. Nach Auflösen in 1 ml warmem i-Octan läßt man für mehrere Std bei 5° C stehen und sammelt dann das auskristallisierte Sesamin in einem Mikrosinterfilter. Man wäscht 3mal mit je 0,5 ml kaltem i-Octan und wägt nach Trocknen bei 105° C. Genauer wird die Bestimmung, wenn auch noch die nicht in den Filtertiegel überführbaren Anteile in 10 ml Chloroform gelöst und nach Auffüllen mit i-Octan auf 50 ml spektrophotometrisch bei 288 mμ bestimmt werden. Diese zusätzliche Menge Sesamin beträgt in mg: $E_{288} \cdot 50/23{,}03$. Die großen Mengen Lösungsmittel können nach Redestillation wiederverwendet werden, wenn man den Estergehalt acidimetrisch bestimmt und dementsprechend mit Ester oder i-Octan auffüllt. — Sesamolin und Sesamol können nach der Methode von C. C. Suarez, R. T. O'Connor, E. T. Field und W. G. Bickford[2] bestimmt werden. Es wird jedoch empfohlen, mit jeder Analyse eine solche an einer Lösung bekannten Gehaltes laufen zu lassen und genau 1 oder 2 Std nach Beginn des Schüttelns zu messen. Die Farbentwicklung wird offenbar von vorläufig ungeklärten Faktoren beeinflußt. In chromatographischen Versuchen konnte gezeigt werden, daß Sesamolin der einzige Bestandteil im Sesamöl ist, der die Villavecchia-Farbreaktion gibt. W. Fischer.

*Zur Isolierung von Pentachlornaphthalin* (aus Pflanzenschutzmitteln) im Baumwollsaatfutterschrot wird von R. T. Blickenstaff und J. E. Callan[3] mit Äther extrahiert, der Ätherextrakt verseift und unverseifte Anteile mittels einer Aluminiumoxydadsorptionssäule in 3 größere und 4 kleinere Fraktionen getrennt. Dabei

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1173—1176 (1954). Dptm. Agric. Beltsville, Md.

[2] Analyt. Chemistry **24**, 668 (1952); vgl. diese Z. **139**, 154 (1953).

[3] Analyt. Chemistry **26**, 1586—1589 (1954). Miami Valley Lab., Procter and Gamble Co., Cincinnati, Ohio (USA).

wird Petroläther als Lösungsmittel verwendet und das Chromatogramm weiter entwickelt mit 3 Liter 2 Vol-% Äthyläther in Petroläther, 1,5 Liter 4 Vol-% Äthyläther in Petroläther, 4 Liter 10 Vol-% Äthyläther in Petroläther, 3,5 Liter Äthyläther, 2 Liter 10 Vol-% 3 A Alkohol (5% Methyl-, 95% Äthylalkohol) in Äthyläther und 2 Liter 3 A Alkohol. Von den 7 Fraktionen enthält die 4. zwischen dem 8. und 12. Liter des Eluates größere Mengen (9,99%) Chlor und zeigt eine Anreicherung von etwa 17% Pentachlornaphthalin an. Aus dieser angereicherten Lösung wird mittels 2,3,4-Trimethylpentan und Methanol die chlorfreie Komponente abgetrennt und das gewonnene, chlorhaltige Produkt durch Lösung in warmem 3 A Alkohol, Gefrierung, Zentrifugierung und Trocknung im Vakuum als Kristall dargestellt. Die berechneten und gefundenen C-, H-, Cl-Werte, sowie das Ultrarot-Absorptionsspektrum im Perkin Elmer Modell 21 stimmen weitgehend mit denen der handelsüblichen Präparate überein. W. Grütz.

*Zur Untersuchung der Chlorphenoxyessigsäuren*, die als Unkrautvertilgungsmittel Bedeutung haben, empfiehlt P. Sørensen[1] eine Modifikation des bereits früher beschriebenen Verfahrens durch *Isotopenverdünnungsanalyse*[2]. In die Untersuchung werden einbezogen: *2,4-Dichlorphenoxyessigsäure* (2,4-D), *2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure* (2,4,5-T), *2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure* (MCP), *4-Chlorphenoxyessigsäure* und eine Anzahl homologer Verbindungen. – *Ausführung*: 1. *Bestimmung von 2,4-D bei Abwesenheit von 2,4,5-T.* Eine Probe, die etwa 250 mg 2,4-D enthalten soll, wird eingewogen und mit 1,5 ml (A mg) radioaktiv indizierter 2,4-D versetzt. Dann löst man alles in Natronlauge, fällt die Phenoxyessigsäuren mit Salzsäure aus, filtriert, trocknet den Niederschlag bei 80—100° C, versetzt ihn mit 1,5 ml Anilin und kocht 1 Std in einem mit Kühlfinger versehenen Reagensglas. Nach dem Abkühlen kocht man mit 10 ml 4 n Salzsäure kurz auf, kühlt wieder, filtriert das gebildete Anilid ab, wäscht es mit Wasser aus und kristallisiert es noch feucht erst aus 2,5 ml absolutem Äthanol und dann dreimal oder öfter aus 5 ml 61%igem Äthanol um, bis die Abweichung vom Smp. eines Standardpräparates $< 0{,}5°$ ist, d. h. die Reinheit $> 99\%$ beträgt. Nunmehr wird in dem so hergestellten Präparat die spezifische Aktivität als Verhältnis zu einem in gleicher Weise aus einer bekannten Menge reinem 2,4-D hergestellten Standardpräparat mit einem Fensterzähler gemessen. Aus dem Smp. ergibt sich die Reinheit zu P%. Die so gewonnenen Daten werden dann zur Berechnung des Gehaltes von 2,4-D benutzt. Ganz analog werden 2,4,5-T, MCP und 4-Chlorphenoxyessigsäure bestimmt. — 2. *Zur Bestimmung von 2,4-D bei Gegenwart von 2,4,5-T* kocht man das aus einer Probe mit etwa 500 mg 2,4-D wie oben erhaltene Anilid mit 50 ml Äthanol auf, kühlt ab, filtriert von den ausgeschiedenen Kristallen ab und verwirft diese. Das Filtrat verdünnt man mit 50 ml Wasser, filtriert die sich ausscheidenden Kristalle ab und kristallisiert sie zuerst aus 5 ml absolutem Äthanol, dann dreimal aus 10 ml 61%igem Äthanol um. Die letzte Kristallfraktion löst man in 10 ml heißem Methanol, impft mit kristallisiertem 2,4,5-T-Anilid an, läßt auskristallisieren, filtriert und verwirft die abfiltrierte Kristallfraktion. Das Filtrat wird mit 5 ml Methanol und 7,5 ml Wasser zu einer klaren Lösung gelöst und durch Abkühlen kristallisiert. Die ausgeschiedenen Kristalle trocknet man nach dem Filtrieren bei 80—90° C und mißt die spez. Aktivität wie oben. Zur Bestimmung der Reinheit P mischt man 1 Teil der Kristalle mit 2 Teilen reinem 2,4-D-Anilid, bestimmt den Smp. und kann daraus die Reinheit berechnen. – 3. *Bestimmung der gesamten Phenoxyessigsäuren.* Man wägt eine Probe, die etwa 0,4 g Phenoxyessigsäuren enthalten soll, in etwa 100 ml

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1581—1585 (1954). Köge Chemical Works, Ltd., Kopenhagen (Dänemark).

[2] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **5**, 630 (1951); vgl. diese Z. **136**, 210 (1952).

Wasser und gibt die Lösung in einen Perforator. Nach Zugabe eines kleinen HCl-Überschusses werden die Phenoxyessigsäuren 1—1½ Std mit Benzol unter einem Druck von ⅓ atü extrahiert. Die erhaltene benzolische Lösung wird mit dem gleichen Volumen Äthanol und 10 Teilen 0,1%iger Bromthymolblaulösung versetzt und mit 0,1 n Natronlauge bis zur Grünfärbung der entstandenen wäßrigen Phase titriert. F. Weigel.

**Die Papierchromatographie der Gerbstoffe** ist Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung von Y. Oshima, T. Nakabayashi und N. Hada[1]. Das zu benutzende Filterpapier ist, um den Einfluß seines Aschengehaltes auszuschalten, vorher mit verdünnter (2%iger) Salzsäure zu behandeln. Auch 2%ige Phosphorsäurelösung ist verwendbar, doch liefert die erstere Vorbehandlung die besseren Chromatogramme. Ferner kann das Papier mit Phosphat oder Borat imprägniert werden. Zum Entwickeln bewähren sich 1. die obere Schicht eines Gemisches von n-Butanol, Essigsäure und 1%iger wäßriger Natriumhydrogensulfitlösung (4:1:5), 2. Phenol gesättigt mit 1%iger waßriger $NaHSO_3$-Lösung, 3. die untere Schicht des erstgenannten Gemisches und 4. eine mit Phenol gesättigte 1%ige wäßrige $NaHSO_3$-Lösung. Zur Sichtbarmachung eignet sich am besten Eisen(III)-chloridlösung und filtriertes UV-Licht. Die Chromatographie wird zweidimensional ausgeführt.

Nach Y. Oshima, T. Nakabayashi und N. Hada[2] lassen sich mittels der zweidimensionalen Papierchromatographie 5 Typen von natürlichen Gerbstoffen unterscheiden. Der erste Typ wird durch das chinesische Gallotannin und Spirogyra-Tannin repräsentiert. Der zweite Typ ist durch Myrobalangerbstoff gegeben, ein Gemisch mehrerer Gerbstoffe, der dritte durch Phlobatannine, den Wattle-Extrakt-, Myrica rubra- und Gambir-Extraktgerbstoffen; der vierte von den Gerbstoffen des Mangroveextrakts und der Kastanienschale sowie den Ellaggerbstoffen, den der Punica Granatum-Rinde und der Kastanie, der fünfte Typ schließlich von den Gerbstoffen der Teeblätter und Äpfel, die niedere Polyphenolverbindungen enthalten. H. Freytag.

**Die quantitative Anreicherung und Bestimmung von Kieselsäure mittels Ionenaustauschers** beschreiben E. G. Brown und T. J. Hayes[3] mit besonderer Anwendung auf *Natriumalginatlösungen*. Es wird mit einer völlig aus Polyäthylen bestehenden Saule (s. Abb. 1, S. 390) und ebensolchen Gefäßen gearbeitet. Alle Reagentien müssen auf Freiheit von Kieselsaure geprüft werden. Die Kieselsäure wird von einem Anionenaustauscher (Amberlite IRA-400, analytical grade) gebunden, während Alginat durchläuft. Durch 2,5 n Natronlauge wird die Kieselsäure eluiert und in aliquoten Teilen des Eluates als Molybdänblau spektralphotometrisch nach R. F. Milton[4] bestimmt. — *Vorbereitung der Säule.* 30 g Harz in der OH-Form (dunkelbraun) werden mit wenig 2 n Schwefelsäure in die Sulfatform (gelb) verwandelt. Dann werden in einem Becherglas 100 ml 0,5 n Schwefelsäure und 0,5 g Natriummolybdat zugefügt. Die Mischung wird unter Umrühren 15 min lang auf 80 C erwärmt. Hierbei zeigt sich die Anwesenheit von löslichem Silicat in dem Auftreten der intensiv gelben Farbe der Flüssigkeit. Diese wird abdekantiert, und das Harz wird mit dest. Wasser gründlich gewaschen. Auf einem Gooch-Tiegel (ohne Asbest) wird das Harz möglichst trocken gesaugt und so aufbewahrt. Sollte

[1] J. agric. chem. Soc. Japan **28**, 618—621 (1954). [Japanisch] (Nach engl. Zus.-fass. ref.) Univ. Kyushu (Japan).

[2] J. agric. chem. Soc. Japan **28**, 621—624 (1954) [Japanisch.] (Nach engl. Zus.fass. ref.).

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 522—531. British Enka Ltd., Aintree, Liverpool.

[4] J. appl. Chem. **1**, Erg.-Bd. Nr. 2, 126 (1951), Analyst (London) **76**, 431 (1951).

der Verdacht auf einen Gehalt des Harzes an unlöslichem Silicat bestehen, so wird es über Nacht mit 40%iger Flußsäure behandelt, mit Wasser gewaschen und in die OH-Form übergeführt. – Das gereinigte Harz wird in der Säule durch 10%ige Natronlauge in die OH-Form gebracht und so lange mit dest. Wasser gewaschen, bis 100 ml Durchlauf weniger als 0,2 ml 0,1 n Salzsäure gegen Bromthymolblau verbrauchen. — *Silicatbestimmung.* Eine Lösung von Natriumsilicat mit 40 bis 200 $\mu$g $SiO_2$ wird auf den $p_H$-Wert zwischen 8 und 10 eingestellt und durch die Säule mit einer Geschwindigkeit von 2 bis 3 ml/min durchlaufen gelassen. Man wäscht zweimal mit je 25 ml Wasser aus, gibt 25 ml 2,5 n Natronlauge auf die Säule und fängt den Durchlauf jetzt in einem Polyäthylenbecher mit einem Kunststoffdeckel auf. Mit 50 ml Wasser wäscht man die Säule nach. Zum Durchlauf fügt man aus einer Bürette 6,5 ml 10 n Schwefelsäure unter Kühlung hinzu und füllt die Mischung in einem Meßkolben auf 100 ml auf. 6 ml davon dienen zur Silicatbestimmung. Während des Austausches wird eine Blindprobe in einem Polyäthylenbecher ausgeführt, indem man 25 ml 2,5 n Natronlauge auf 70 ml verdünnt, mit 6,5 ml 10 n Schwefelsäure versetzt und darin das Silicat bestimmt. Es werden sehr gute Werte mitgeteilt. — *Anwendung auf Natriumalginatlösungen.* Die Säule wird mit 15 g Harz (0,2 bis 0,4 mm Korngröße) gefüllt. Die zu untersuchende Lösung soll etwa 10 bis 250 $\mu$g $SiO_2$ enthalten und auf $p_H$ 8 bis 10 eingestellt sein. Die Durchlaufgeschwindigkeit soll nicht mehr als 4 ml/min betragen. Die Säule wird dreimal mit je 25 ml Wasser gewaschen. Das Silicat wird durch 10 ml 2,5 n Natronlauge eluiert, und der Durchlauf nebst dem Waschwasser (2mal je 15 ml) wird in einem Polyäthylenbecher, in dem sich 2,8 ml 10 n Schwefelsäure befinden, aufgefangen. Man rührt mit einem Kunststoffstab um, bringt in einen 50 ml-Meßkolben, füllt zur Marke auf und bestimmt das Silicat in 6 ml dieser Lösung. Eine Blindprobe wird ebenso ausgeführt. Die mitgeteilten Werte sind gut, sie liegen meist etwas unter dem geforderten Wert. In technischen Alginatlösungen häufig vorhandene Sandteilchen müssen vor dem Austauschvorgang abfiltriert werden, am besten durch Filtrierpapierbrei. — Das Verfahren ist nicht für Hemicelluloselösungen (in 20%iger Natronlauge) brauchbar. R. Klement.

Abb 1. Austauschersäule aus Polyäthylen mit Schraubquetschhahn als Verschluß nach Brown und Hayes.

**Für die Bestimmung des Wassergehaltes von Glanzstärke mit Boraxzusatz** eignen sich nach H. Dörner[1] die Trockenschrankmethoden nicht, auch die Xylolmethode führt nicht zum Ziele. Dagegen ergibt die Differenzmethode gut brauchbare Werte; hierzu wird der Gehalt an Stärke, Fett, Eiweiß, Asche und Borax in 100 g Glanzstärke von 100 abgezogen und die verbleibende Differenz als Wasser berechnet. Der Stärkegehalt wird nach Ewers bestimmt, der Boraxgehalt titrimetrisch in der Weise, daß zu einer Stärkeaufschwemmung soviel 0,1 n Salzsäure zugesetzt wird als dem Alkaligehalt entspricht (Methylorange) und die so freigemachte Borsäure nach Zusatz von Glycerin mit 0,1 n NaOH-Lösung titriert wird

[1] Stärke **6**, 124—127 (1954). Bundes-Forsch.-Anst. Getreideverarb., Detmold.

(Phenolphthalein). 1 ml 0,1 n Natronlauge = 9,356 mg Borax mit 10 $H_2O$. Für Fett-, Eiweiß- und Aschegehalt werden die Durchschnittssummenwerte zugrunde gelegt (Weizen = 1%, Mais = 1,2%, Reis = 1,5%), so daß jeweils nur eine Stärke- und eine Boraxbestimmung notwendig sind. O. Reichard.

**Den Gehalt an phenolischen Hydroxylgruppen in Ligninpräparaten** bestimmt O. Goldschmid[1] durch UV-Spektrophotometrie unter Ausnutzung des in alkalischer Lösung auftretenden und von der Bildung von Phenolat-Ionen herrührenden bathochromischen Effektes. Es wird dabei die Absorption einer alkalischen Ligninlösung gegen eine gleichkonzentrierte, neutrale Ligninlösung als „Blindprobe", also die Differenz der Spektren beider Lösungen gemessen. Hierbei treten Maxima bei 250 und 300 m$\mu$ auf. (Ist eine Carbonylgruppe über den Ring mit der phenolischen OH-Gruppe konjugiert, was beim Lignin allerdings nicht vorkommt, so liegt das zweite Maximum nicht bei 300, sondern bei 350—400 m$\mu$.) Da sonstige Strukturunterschiede praktisch ohne Einfluß sind, kann man zur quantitativen Auswertung einfache Modellsubstanzen, wie Vanillylalkohol, Eugenol, Dihydroeugenol und Conidendrin zum Eichen benutzen. — *Ausführung.* Man löst 0,1—0,3 g Ligninpräparat (z. B. „natives" Lignin, Ligninsulfonsäure oder Alkalilignin) zu 100 ml in Boratpufferlösung von $p_H$ 12 (12,4 g Borsäure in 2 Liter 0,1 n Natronlauge), verdünnt davon 2 ml mit derselben Pufferlösung auf 50 ml (= alkalische Ligninlösung) und noch einmal 2 ml mit schwach saurer Phosphatpufferlösung von $p_H$ 6 (495 ml 0,2 n Kaliumdihydrogenphosphatlösung + 113 ml 0,1 n Natronlauge auf 2 Liter verdünnen) unter Zusatz von 2 ml 0,1 n Schwefelsäure ebenfalls auf 50 ml (= neutralisierte Ligninlösung) und ermittelt das Differenzspektrum beider Lösungen. Die Modellsubstanzen löst man zunächst in Alkohol und stellt die „neutralisierte" Lösung durch unmittelbares Verdünnen mit der Phosphatpufferlösung (ohne Schwefelsäurezusatz) her. Im übrigen verfährt man wie beim Lignin. Zur Berechnung genügt es, die Absorptionsdifferenz bei 300 m$\mu$ zugrunde zu legen. F. Neumann.

**Zur Trennung und zum Nachweis der bei der Äthanolyse von Lignin** nach A. B. Cramer, M. J. Hunter und H. Hibbert[2] entstehenden monomeren Spaltstücke wenden K. Kratzl und W. Schweers[3] die Papierchromatographie an. Damit sind auch Untersuchungen an Holz und isolierten Ligninen im Mikromaßstab mit 3 bis 8 mg Substanz möglich. Man hält das zu untersuchende Material in einem Einschlußrohr von etwa 4 ml Fassungsvermögen mit 1 ml 3%iger, absolutalkoholischer Salzsäure 48 Std auf einer Temperatur von 90—100° C. Nach dem Erkalten dekantiert man vom Ungelösten ab, wäscht einmal unter Dekantieren mit 1 ml Alkohol nach und versetzt die vereinigten alkoholischen Lösungen mit 7 ml Wasser. Das dabei ausfallende Äthanollignin filtriert man ab, wäscht es mit 2 ml Wasser nach und extrahiert die vereinigten wäßrig-alkoholischen Filtrate 12 Std mit Äther. Man trocknet die Ätherlösung mit Natriumsulfat, verdampft den Äther und löst den zurückbleibenden öligen Rückstand zu 1 ml in Alkohol. Zur Chromatographierung trägt man von der alkoholischen Lösung soviel, wie etwa 100 $\mu$g der monomeren Ligninbausteine enthalten, auf Filtrierpapier (Sch. & Sch., 2043b) auf und entwickelt nach dem absteigenden Verfahren bei 20° C mit der organischen Schicht einer Mischung von Wasser, Benzin (Sdp. 100—110° C), Chloroform und Methanol im Verhältnis 5:7:2:1. Nach dem Durchwandern von 45 cm in ungefähr 12 Std läßt man das Papier bei Zimmertemperatur an der Luft trocknen, besprüht es mit

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1421—1423 (1954). Rayonier Inc., Shelton, Wash.
[2] J. Amer. chem. Soc. **61**, 509 (1939).
[3] Mh. Chem. (Wien) **85**, 1046—1054, 1166—1169 (1954). Univ. Wien.

Denis-Reagens und setzt es einer Ammoniakatmosphäre aus. Dabei kommen Flecken folgender Verbindungen aus Fichtenlignin zum Vorschein:

| Substanz | Rf-Wert | Farbe beim Entwickeln |
|---|---|---|
| α-Äthoxypropiovanillon | 0,71 | graublau |
| Vanilloylacetyl | 0,60 | gelb, wird blau |
| 1-(4-Oxy-3-methoxyphenyl)-2-propanon | 0,53 | blau |
| Vanillin | 0,42 | graublau |
| α-Oxypropiovanillon | 0,16 | graublau |

Die Anfärbung ist nicht sehr beständig; nach einigen Std am Tageslicht wird auch der Hintergrund blau. Die durch Äthanolyse aus Holz und isoliertem Lignin erhaltenen Produkte wurden durch Vergleich mit synthetisch gewonnenen Verbindungen identifiziert. F. Neumann.

**Zur Schnellbestimmung von gebundenem Formaldehyd in Cellulosematerialien** erhitzt man nach T. N. Kleinert und J. Bauer[1] 25 mg von der zu untersuchenden Substanz mit 10 ml einer Lösung von 0,05 g Chromotropsäure in 100 ml 85%iger Phosphorsäure 1 Std lang auf 80° C, wobei die Cellulose hydrolysiert, der Formaldehyd abgespalten und sofort mit der Chromotropsäure zu einer rötlichvioletten Verbindung kondensiert wird, welche man nach dem Verdünnen der Reaktionsmischung mit Wasser auf 100 ml colorimetriert. Da die Farbstärke nicht proportional mit der Formaldehydmenge wächst, benutzt man zur Auswertung eine Eichkurve, welche man mit reiner Cellulose und bekannten Formaldehydmengen unter denselben Bedingungen herstellt. — Bei gefärbten Textilien scheiden sich die Pigmente und meist auch die Farbstoffe unlöslich ab und können durch Zentrifugieren oder Filtrieren entfernt werden. Die Absorption etwa verbleibender schwacher Restfärbungen berücksichtigt man, indem man eine zweite, gleich große Einwaage mit Phosphorsäure ohne Chromotropsäurezusatz hydrolysiert und die Absorption dieses Blindansatzes von der des Hauptversuchs abzieht. Ist aber die Färbung durch Textilfarbstoffe zu stark, so muß man den Formaldehyd durch Destillation abtrennen. Man hydrolysiert dann zuerst mit einer bei 20° C gesättigten Zinkchloridlösung während 1 Std bei 120—130° C unter Druck, destilliert den dabei quantitativ abgespaltenen Formaldehyd über und bestimmt ihn im Destillat mit Chromotropsäure in 72%iger Schwefelsäure auf bekannte Weise, z. B. nach E. Bremanis[2]. — Die Hydrolyse mit Phosphorsäure oder Zinkchlorid haben die Verff. deshalb gewählt, weil dabei aus der Cellulose keine störenden Zersetzungsprodukte entstehen. F. Neumann.

**Zur Bestimmung des Durchschnittspolymerisationsgrades (DP) von Carboxymethylcellulosen (CMC)** wendet E. Wurz[3] das viscosimetrische Verfahren an. Die zur Berechnung nach der Staudingerschen Formel benötigte $K_m$-Konstante ermittelte der Verf. an besonders gereinigten Präparaten, von welchen das Molekulargewicht durch osmotische Messungen bestimmt werden konnte. Zur Ausschaltung der bei CMC bekannten Viscositätsanomalien (hervorgerufen durch Gehalt an Mikrogelteilchen) setzt man den Lösungen Kochsalz bis zu einer Konzentration von 2 g/100 ml hinzu, oder man arbeitet in alkalischer Lösung. Man löst im letzten Falle 2 g CMC zu 1 Liter in Natronlauge, welche 60 g NaOH im Liter enthält, wobei man zunächst 20 min quellen läßt, kurz aufschlägt, von ungelösten

[1] Melliand Textilber. **35**, 868—870 (1954). Montreal (Canada) u. Lenzing (Österr.).
[2] Diese Z. **130**, 44 (1949).
[3] Österr. Chemiker-Ztg. **55**, 215—219 (1954). Zellulosefabriks-A.-G. St. Michael, Leoben (Österreich).

Teilchen durch eine Glasfritte abfiltriert und dann die Viscosität bei 20° C nach der Kugelfallmethode im HÖPPLER-Viscosimeter mißt. Unter diesen Bedingungen hat die $K_m$-Konstante unabhängig vom Verätherungsgrad der CMC den Wert $6{,}6 \cdot 10^{-4}$. Der DP ergibt sich aus der Gleichung $DP = [\eta] : K_m$. F. NEUMANN.

**Freie Hydroxylgruppen in Celluloseestern,** und zwar sowohl sämtliche als auch die primären allein, bestimmen C. J. MALM, L. J. TANGHE, B. C. LAIRD und G. D. SMITH[1], indem sie die Ester, hauptsächlich Celluloseacetat, zwar in bekannter Weise mit Phenylisocyanat bzw. Triphenylmethylchlorid (Tritylchlorid) zu den entsprechenden Derivaten umsetzen, dann aber zur quantitativen Auswertung die Ultraviolettabsorption der aromatischen Substituenten in Lösungen der Cellulosederivate in Methylenchlorid-Methanol (90 : 10 Gewichtsteile) heranziehen. Celluloseacetat selbst absorbiert bei den benutzten Wellenlängen nur geringfügig. — *Ausführung. Gesamthydroxyl.* Man trocknet 0,5 g Celluloseacetat 2 Std bei 100° C, löst es in 5 ml wasserfreiem Pyridin und rührt in die zähflüssige Lösung 0,5 ml Phenylisocyanat ein. Liegt der Acetylgehalt des Celluloseacetates unter 39%, dann vermehrt man den Phenylisocyanatzusatz um je 0,1 ml für je 2% niedrigeren Acetylgehalt. Man läßt 2 Std bei 100° C reagieren, verdünnt je nach der Viscosität mit 2—10 ml Pyridin und läßt unter Rühren in 95%igen Alkohol einlaufen, worin das Reaktionsprodukt (Carbanilat) ausfällt. Man filtriert es ab, entfernt den Reagensüberschuß durch zweimaliges halbstündiges Schütteln mit Alkohol und trocknet bei 100° C. In 0,1 gewichtsprozentiger Lösung in Methylenchlorid-Methanol (90 : 10, D 1,231) mißt man die Absorption bei 280 m$\mu$. Berechnung: % Gesamthydroxyl $= 14{,}3 \cdot c \,/\, (100 - c)$. ($c$ = % Carbanilatgehalt im Reaktionsprodukt.) Bei hochverestertem (hydroxylarmem) Celluloseacetat kann man die Reaktionsmischung in einem gegen Pyridinverdampfung gesicherten Glasgefäß, durch dessen Stopfen ein Glasrührer möglichst dicht geführt ist, im Ölbad 30 min auf 115—120° C erhitzen. Die Trocknungszeit kann man bei Zeitmangel auf 1 Std bei 110° C abkürzen. Will man den Carbanilatgehalt durch die Gewichtszunahme des Celluloseacetates messen, dann gießt man zweckmäßigerweise die Mischung nach der Reaktion nicht in Alkohol ein, sondern verdünnt sie im Reaktionsgefäß mit Alkohol, wobei eine zusammenhängende, gut wägbare Masse entsteht. — *Primäres Hydroxyl.* 1 g Celluloseacetat löst man in 5 ml Pyridin, fügt 1 g Tritylchlorid dazu und läßt 24 Std reagieren. Ist je $C_6$-Einheit der Cellulose mehr als 0,5 OH-Gruppe vorhanden, so verwendet man mehr Reagens. Die Aufarbeitung gleicht der bei der Umsetzung mit Phenylisocyanat. Man mißt ebenfalls in 0,1%iger Lösung, aber bei 259 m$\mu$. Berechnung: % primäres Hydroxyl $= 7{,}02 \cdot t \,/\, (100{,}4 - t)$. ($t$ = % Tritylgehalt.) F. NEUMANN.

**Eine Nachweisreaktion für Butyloxyanisol (BOA) und Methoden zu seiner Bestimmung in Papier und Pappe** beschreibt J. J. AUSTIN[2]. 5 g fein zerschnittenes BOA-haltiges Papier werden mit 50 ml 100%igem Äthanol 5 min lang geschüttelt. 5 ml des Auszuges werden in einem Reagensglas mit 1 ml 2%iger Boraxlösung versetzt; der $p_H$-Wert der Mischung soll etwa 9,4 betragen. Tritt nach Zusatz von 1 ml einer 0,01%igen Lösung von 2,6-Dichlorchinonchlorimid (I) in 100%igem Äthanol innerhalb von 15 min Blaufärbung ein, so enthielt das Papier BOA. Rote oder hellbraune Färbung zeigt negativen Ausfall der Probe an. *Zur quantitativen Ermittelung* von BOA in Papier werden 7,5 g des zerschnittenen Analysenmaterials 10 Std im Soxhlet mit 80%igem Äthanol extrahiert. Die colorimetrische Bestimmung nach Zusatz von 2,2′-Dipyridyl und Eisen(III)-chlorid wird

[1] Analyt. Chemistry **26**, 188—190 (1954). Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y.

[2] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **31**, 424—427 (1954). Eastman Chem. Prod. Inc., Kingsport, Tenn. (USA).

nach dem gleichen Verfahren durchgeführt, das vom Verf. früher für die Bestimmung von BOA in Fetten und Ölen beschrieben wurde. — Folgende *Schnellmethode* ergibt ausreichend genaue Werte. *Vergleichslösungen.* Von einer Standardlösung mit 10 $\mu$g BOA/ml werden 2,5, 5,0, 7,5 usw. bis 25,0 ml mit 80%igem Äthanol jeweils auf 60 ml aufgefüllt. Dann werden jeder Verdünnung je 10 ml 0,01%ige alkoholische Lösung von 2,6-Dichlorchinonchlorimid und 2%ige wäßrige Boraxlösung zugesetzt. Die hierbei gebildeten Farblösungen sind höchstens 5 Std haltbar, so daß es zweckmäßig ist, mit unveränderlichen Farbstoffen Vergleichslösungen herzustellen. — 5,0 g BOA-haltiges, feingeschnittenes Papier werden in einem Erlenmeyer-Schliffkolben mit 50 ml absolutem Äthanol mindestens 5 min lang geschüttelt. Der Auszug wird in einen Meßzylinder dekantiert und das Papier wird nochmals mit 50 ml Äthanol extrahiert. Das Volumen der vereinigten Auszüge wird gemessen bzw. diese werden auf 100 ml aufgefüllt, aliquote Teile werden mit 80%igem Äthanol auf 48 ml ergänzt und mit je 8 ml der obigen Lösungen versetzt. Nach 10—15 min langem Stehen wird die Farbe der Lösung mit den Standardfarben verglichen. K. Söllner.

**Eine Methode zur Ermittlung von N-Dimethylaminosäuren auf Papier** wurde von H. Kiessling und J. Porath[1] im Zuge der Untersuchungen von N-terminierten Aminosäuren in Peptiden entwickelt. Die Dimethylaminosäuren werden auf einem mit 0,02 m Natriumtetraboratlösung vorbehandelten trockenen Bogen Whatman-Papier Nr. 1 aufgebracht und das Chromatogramm mit dem Lösungsmittelgemisch tert. Butanol—0,02 m Natriumtetraboratpuffer (87 : 13) mindestens 40 Std entwickelt. Die Erkennung der Flecke erfolgt durch Umwandlung der Dimethylaminosäuren bei 35—40° C zu Betainen mittels Methyljodid. Der getrocknete Bogen wird in einem Exsiccator über ein Glas mit Methyljodid gestellt; nach Beendigung der Reaktion wird das überschüssige Reagens bei 100° C verdampft. Das im Fleck erhaltene Jod-Ion kann auf zweierlei Weise bestimmt werden: 1. durch Oxydation mit Chlor in der Gasphase zu Jod, das durch Besprühen mit Stärkelösung als blauer Fleck sichtbar gemacht wird[2]; 2. (nach Ansicht der Verff. besser) durch Überführung des Jodids in Silberjodid durch Eintauchen des Bogens in eine ammoniakalische 0,1 n Silbernitratlösung, deren Überschuß wieder mit dest. Wasser ausgewaschen wird. Das Silberjodid in den Flecken wird sodann mit einem photographischen Schnellentwickler zu dunkel gefärbtem Silber reduziert. Die Empfindlichkeit dieser Methode ist 5—10 $\mu$g cm$^2$. Bei den basischen Dimethylaminosäuren ist die Empfindlichkeit sogar höher als die der Ninhydrinreaktion der entsprechenden Aminosäure. Aminosäuren und Dimethylaminosäuren können auch nach J. B. Jepson und I. Smith[3] nebeneinander auf einem Bogen nachgewiesen werden, die ersten mittels der Flecke, die sie mit einer 0,2%igen Ninhydrinlösung in Aceton geben und die mit einem Bleistift umrandet werden, die letzten nach der $CH_3J$-$AgNO_3$-Methode, wobei die Ninhydrinflecke völlig verschwinden. — Das oben beschriebene Verfahren ist brauchbar für alle Substanzen, die mit Methyljodid unter Abspaltung von $J^-$ reagieren. Hildegard Telschow.

**Dammar und Mastix** besitzen nach R. L. Feller[4] fast identische Ultrarotspektren (20—160 $\mu$), weshalb sich beide Materialien durch Ultrarotspektroskopie nicht unterscheiden lassen. Auch Veränderungen sonstiger physikalischer Eigenschaften durch Licht, Wärme und Sauerstoff sind auf diese Weise nicht feststellbar. F. Neumann.

[1] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **8**, 859—860 (1954). Univ. Uppsala (Schwed.).
[2] Rydon, H. N., and P. W. G. Smith: Nature (London) **169**, 922 (1952).
[3] Nature (London) **171**, 43; **172**, 1100 (1953); vgl. diese Z. **144**, 118 (1955).
[4] Science (Lancaster, Pa.) **120**, 1069—1070 (1954). Mellon Inst., Pittsburgh, Pa.

**Für die Bestimmung von Naturkautschuk in Pflanzenmaterial** empfiehlt J. CHRASTIL[1] die *Titration mit Permanganat in nichtwäßriger Lösung*. Liegt der Kautschuk in angesäuerter $CCl_4$-Lösung vor und titriert man mit einer 0,01 n $KMnO_4$-Lösung in Eisessig, so wird für 1 Mol Isopren 1 Atom Sauerstoff verbraucht. Zur Extraktion des Kautschuks aus dem pflanzlichen Material bei Serienuntersuchungen ist der Soxhletapparat wenig geeignet, der Verf. verwendet daher den in Abb. 1 wiedergegebenen Apparat. Aus dem Vorratsgefäß gelangt das Lösungsmittel in das Verteilungsrohr *A*, über Hahn *a* in das Ausgleichsgefäß *B* und von dort fließt es über Hahn *b* in den Extraktionskolben *C*, über dem sich die Extraktionshülse *D* befindet. *d* ist ein Vinidur-Verbindungsstück. Gleichzeitiges Öffnen der Hähne *a*, *b*, *c* gestattet Austausch des Lösungsmittels ohne Abbau der Apparatur und Unterbrechung der Extraktion. Diese wird in der Wärme vorgenommen, wobei *D* zur Hälfte in die Extraktionsflüssigkeit taucht und diese aus dem Rückflußkühler heiß zutropft. Man kann bei Serienanalysen 8 solche Geräte hintereinanderschalten. Den Extraktionskolben erwärmt man auf dem Wasser- oder Ölbade oder direkt über dem Drahtnetz. Aus dem Extraktionsgut in Form fein gemahlener trockener Wurzeln oder Blüten (etwa 1—5 g) extrahiert man zuerst 10 Std lang mit 50 ml siedendem Aceton die größte Menge störender Inhaltsstoffe, Kautschuk extrahiert man durch 3mal wiederholte Behandlung mit Tetrachlorkohlenstoff (nach 5 Std). Diese Extrakte füllt man nach Vereinigung auf 100—200 ml auf und benutzt 1—5 ml zur Titration. Beträgt die Einwaage nur 0,1 g, so wird der Extrakt auf 10 ml ergänzt und davon 1 ml zur Titration verwendet. Zur Durchführung der Bestimmung fügt man der abpipettierten Extraktmenge 1—5 Tropfen eines 1:1-Gemisches von 96%iger Schwefelsäure und Eisessig zu und titriert mit 0,01 n Kaliumpermanganatlösung in Eisessig unter ständigem Rühren bis zur Rotviolettfärbung, die 10 min bestehen bleiben muß. Vor jeder Bestimmung ist der Faktor der Permanganatlösung mit Oxalsäure zu ermitteln. Ebenso ist eine Blindwertbestimmung auszuführen. 316,06 g $KMnO_4$ entsprechen 340 g Kautschuk. H. FREYTAG.

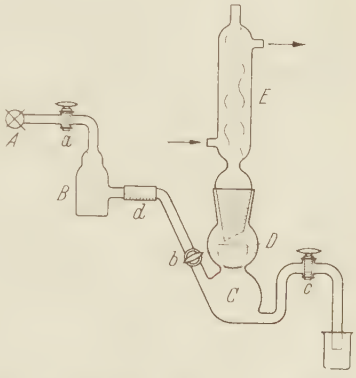


Abb. 1. Apparat zur Extraktion von Kautschuk nach CHRASTIL.

**Um natürliche und künstliche Polymere zu identifizieren,** bedienen sich W. H. T. DAVISON, S. SLANEY und A. L. WRAGG[2] der Verteilungschromatographie der thermischen Zersetzungsprodukte der Probe in der Gasphase. Hierzu spaltet man das Polymere (*Naturkautschuk*, *Polybutadien*, *Polystyrol*, *Polyacrylat* usw.) im Stickstoffstrom von Atmosphärendruck bei 650° C und kondensiert die Reaktionsprodukte. Eine unter 100° C siedende Fraktion davon chromatographiert man in einer etwa 2 m hohen, außen durch Toluoldampf (111° C) geheizten Säule, welche mit Celite Dinonylphthalat gefüllt ist. Die Eintritts- und die Austrittsdrücke betragen 740 bzw. 180 mm Hg und die Stickstoffgeschwindigkeit 21 ml/min. Die

[1] Chem. Listy **48**, 781–783 (1954) [Tschechisch]. Akad. Wiss. Prag (ČSR).

[2] Chem. and Ind. **1954**, 1356. Dunlop Research Centre, Erdington, Birmingham (England).

Substanzverteilung in der Säule wird nach Lage und Menge zweckmäßigerweise graphisch dargestellt und gibt für die verschiedenen Polymeren charakteristische Bilder. F. Neumann.

**Über die flammenphotometrische Bestimmung von auf natürlichen und synthetischen Faserstoffen festhaftenden Gummibestandteilen** berichten H. E. Todd und H. M. Tramutt[1]. Grundlage des Verfahrens ist die Bestimmung des Natriums in Gummi, in gummierten sowie in rohen Faserstoffen. Der Gehalt der Faser an festen Gummibestandteilen wird nach folgender Formel errechnet: % SPU = (P − C)/(R − C) × 100 (*SPU* = feste Gummibestandteile auf der Faser, *P* = Na-Gehalt der gummierten Faser in *g/t*, C = Na-Gehalt der rohen Faser in *g/t* und *R* = Na-Gehalt des Gummis in *g/t*). Nach diesem Verfahren lassen sich alle Na-haltigen Latexsorten, welche zur Gummierung natürlicher und synthetischer Faserstoffe verwendet werden, genauer und schneller analysieren, als es nach den bisher bekannten chemischen Methoden möglich ist. — *Arbeitsvorschrift.* 0,2—0,4 g des trockenen Latexes sowie je 0,5 g des rohen und gummierten Fasermaterials werden getrennt eingewogen und mit 10 ml konz. Salpetersäure unter Erwärmen zerstört. Nach dem Abkühlen werden die Lösungen in 50 ml-Meßkolben übergespült und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösungen sind dann fertig zur Messung, welche von den Verff. mit einem Beckman-Spektralphotometer, Modell DU, mit Flammenphotometerzusatz, bei einer Wellenlänge von 589 mμ in bekannter Weise durchgeführt wird. Die Arbeitszeit beträgt je nach Art der gestellten Anforderungen 2—4 Std für eine Doppelbestimmung. Die Übereinstimmung mit den nach chemischen Methoden erhaltenen Werten ist befriedigend. H. Zettler.

**Ultrarotanalyse chlorierter Kautschuke.** G. Salomon und A. C. van den Scheé[2] untersuchen die Ultrarotspektren von Kautschuk, Kautschukhydrochloriden, Kautschukdichloriden und von Chlorkautschuk mit 40—70% Cl im Bereich von 3—20 μ. Die Spektren der Hydrochloride von Kautschuk und Guttapercha sind erwartungsgemäß nahezu identisch. Am Verhalten der C = C-Valenzschwingung bei 1660 $cm^{-1}$ wird eine Allylumlagerung des Kautschuks zu einem α-Olefin bei Hydrochlorierung in Lösung, nicht aber im Latex nachgewiesen. Während ungestreckte Filme mit Ozon nur langsam oxydiert werden, verläuft die Ozonolyse in Lösung schneller. Dabei erscheint eine breite C = O-Valenzschwingung bei 1715 $cm^{-1}$. Aus Latex gewonnenes Hydrochlorid mit geringem Gehalt an Doppelbindungen zeigt nach Ozonbehandlung eine Verminderung der Viscosität um den Faktor 10 ohne erkennbare Veränderungen im Ultrarotspektrum. Die nahe bei deren Schmelzpunkt gemessenen Spektren von amorphem und kristallinem Kautschukhydrochlorid sind identisch. An gestreckten Filmen erhält man im polarisierten Licht maximale Banden- (= Schwingungs-) Intensität bei Polarisation senkrecht zur Streckebene. Messungen der $CH_3$-Deformationsschwingung (1388 $cm^{-1}$) in Kautschukdichloriden zeigen, daß der Chlorierung keine nennenswerte Verschiebung der Doppelbindung vorausgeht. Chlorierte Hydrochloride aus „Pliofilm" enthalten keine Doppelbindungen, wohl aber C = O-Gruppen. Im Gegensatz zu den Dichloriden mit CHCl-Gruppen können $CCl_2$-Gruppen neben $CH_2$-Gruppen nachgewiesen werden. Die direkte Chlorierung von Kautschuk führt zu teilweisem oxydativem Abbau. Die dabei in den Spektren auftretenden C = O-Schwingungen bei 1735 $cm^{-1}$ verschwinden bei Chlorierung auf einen Gehalt von 65—68% Cl. Chlorkautschuk hat weniger $CH_3$-Gruppen als die bisher genannten Produkte. Das deutet auf die Cyclisierung des Kautschuks hin. H. Specker.

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1137—1140 (1954). The Gates Rubber Co., Denver, Colo. (USA).

[2] J. Polymer Sci. **14**, 287—294 (1954). Rubber-Stichting, Delft (Holland).

**Zur Bestimmung von Gummi in Asphalt** wenden G. Salomon, E. Pezarro-van Brussel und A. C. van den Schee[1] mit einigen Abänderungen die bereits von F. C. von Heurn und M. A. Begheyn[2] benutzte Vulkanisierung mit überschüssigem Schwefel zu Ebonit an, weil nur diese Reaktion für das polymere Isopren (und Butadien) spezifisch ist. Zur Abtrennung von mineralischen Bestandteilen, z. B. Gesteinskörnern, löst man Bitumen und Gummi durch 48stündiges Extrahieren mit Xylol im Soxhletapparat (bei kürzerer Extraktionsdauer könnte höher vulkanisierter Gummi noch teilweise ungelöst bleiben). Um synthetischen Kautschuk in Lösung zu bringen, kann es notwendig sein, bei höherer Temperatur beispielsweise mit o-Dichlorbenzol zu extrahieren. Aus dem Extrakt verdampft man das Lösungsmittel und wägt den Rückstand (= Bitumen + Gummi). Zur Vulkanisierung erhitzt man den Rückstand mit der doppelten Menge gefälltem Schwefel während 4,5 Std auf 155° C, wobei man wiederholt gut durchrührt. Zur Verminderung der Viscosität der Reaktionsmischung fügt man zweckmäßigerweise festes Paraffin in einer Menge von etwa 12% der Einwaage hinzu; hierdurch wird gleichmäßiges Durchvulkanisieren bei reaktionsträgem Gummi gefördert. Die Reaktion verläuft nicht stöchiometrisch unter Aufnahme von 1 Atom S in 1 $C_5H_8$-Grundmolekül des Kautschuks, sondern es werden infolge von teilweiser Substitution von Wasserstoff 10—20% mehr Schwefel gebunden. Nach Beendigung der Reaktion kocht man die Mischung im Soxhletapparat mit Xylol aus, bis das Lösungsmittel farblos abläuft. Hierbei gehen Bitumen, Paraffin und überschüssiger Schwefel in Lösung, während das aus dem Gummi gebildete Ebonit unlöslich zurückbleibt und nach dem Trocknen bei 150° C gewogen wird. Von dem Ebonit bestimmt man nach Carius den Schwefelgehalt. Liegt er unter 32%, dann enthält das Ebonit noch Bitumen, was man bei der Berechnung berücksichtigt. — Stark oxydierter Kautschuk, z. B. solcher mit 19% O, und überhitzte Mischungen von Bitumen und Gummi (295° C) reagieren nur noch zum Teil mit Schwefel. F. Neumann.

**Den Gehalt an phenolischen Hydroxylgruppen in tanninartigen Polyphenolen** bestimmen L. F. Maranville und O. Goldschmid[3] durch Messung ihrer UV-Absorptionsspektren. Von den zu untersuchenden Rinden werden mit heißem Wasser oder mit anderen Lösungsmitteln Extrakte bereitet, die zur Trockne eingedampft werden. Je 50 mg dieser Trockenextrakte werden in 100 ml einer Boratpufferlösung von $p_H$ 10 (43,9 ml 0,2 m Natronlauge und 50 ml einer 0,2 m Lösung von Borsäure in 0,2 m Kaliumchloridlösung werden mit Wasser auf 200 ml ergänzt) gelöst. Eine aliquote Menge dieser Lösung wird mit der Boratpufferlösung auf 50 ml gebracht. (Lösung A). Die gleiche Menge der Stammlösung wird mit 2 ml 0,6 m Schwefelsäure auf $p_H$ 2,5 angesäuert und dann ebenfalls mit der Pufferlösung von $p_H$ 10 auf 50 ml aufgefüllt (Lösung B). Nun werden in einem Beckman UV-Spektrophotometer mit 1 cm-Quarzküvetten, Modell DU, die Absorptionskurven der Lösungen A und B zwischen den Wellenlängen 260 und 360 m$\mu$ möglichst rasch gemessen. Die Differenz beider Extinktionen bei 290 m$\mu$ und 330 m$\mu$ ergibt im Vergleich mit den auf analoge Weise bestimmten Extinktionswerten der Lösungen von Modellsubstanzen (Dihydroquercetin, Catechin, Resorcin u. a.) den Gehalt an Phenylhydroxylgruppen. Die nach diesem Verfahren ermittelten Werte stimmen einigermaßen mit den nach der 2,4-Dinitrophenyläthermethode von H. Zahn und A. Würz[4] erhaltenen Befunden überein. Wegen der Schnelligkeit der Durchführung

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1325—1328 (1954). Rubber-Stichting, Delft (Holland).
[2] India Rubber J. **81**, 847 (1931); vgl. diese Z. **102**, 446 (1935).
[3] Analyt. Chemistry **26**, 1423—1427 (1954). Rayonier Inc., Shelton, Wash. (USA).
[4] Diese Z. **134**, 183 (1951).

kann das Verfahren für Informationszwecke benützt werden. (Ausführliche Beschreibung der Technik mit Diagrammen und Tabellen im Original.) K. Söllner.

**Der Gehalt an Maleatdoppelbindungen in linearen Polyestern** kann nach Untersuchungen von E. W. Hobart[1] ohne chemische Vorbehandlung des Harzes in folgender Weise polarographisch ermittelt werden. Mischt man die Lösung von 0,02 g Polyesterharz in 5 ml Äthylacetat mit 45 ml Äthylacetat und je 25 ml Äthylalkohol und 1 n Salzsäure und polarographiert diese Lösung, so tritt eine Stufe auf, deren Höhe bei konstantem Maleinsäuregehalt der Polyesterkonzentration bis zu einem Gehalt von 0,05% proportional ist und aus der auch mit entsprechenden Eichaufnahmen ein unbekannter Maleinsäuregehalt $A_c$ bestimmt werden kann, wenn auf ein Harz mit bekanntem Gehalt $A_0$ bezogen und berücksichtigt wird, daß dann die Beziehung $i_c = i_0\ (2A_c + A_0)/(A_c + 2A_0)$ gilt. — Im Gegensatz zu Pentaerythrit und Glycerin stören hierbei Adipinsäure, Phthalsäure, Sebacinsäure, Äthylenglykol, Propylenglykol, Diäthylenglykol und Styrol die Analyse nicht. K. Cruse.

**Für Untersuchungen an Polyvinylchlorid** verwenden A. Oth und V. Desreux[2] die turbidimetrische Titration. Die Substanz wird in Cyclohexanon gelöst und mit einer Mischung aus Heptan und $CCl_4$ (9:1) als Fällungsmittel titriert. Aus dem Verlauf der Titrationskurven lassen sich Aussagen über das Molekulargewicht machen nach $\zeta = k \cdot M \cdot c$, wobei $\zeta$ die Trübung, $M$ das Molekulargewicht, $c$ die Konzentration (g/ml) und $k$ eine Konstante sind. Die Konzentration der Lösungen beträgt 0,02—0,002%. Die Intensität des gestreuten Lichts wird unter den drei Winkeln 45°, 90° und 135° gemessen. — *Apparatur.* Die Lösung befindet sich in einem vollständig geschlossenen Gefäß. Das Fällungsmittel wird durch eine Capillare bei konstanter Temperatur unter magnetischer Rührung eingespritzt. Das Licht von der durchschnittlichen Wellenlänge 5600 Å fällt nach der Streuung auf Selenzellen. Der entstehende photoelektrische Strom wird automatisch registriert. G. Denk.

**Bei der Analyse von Alkydharzen mit copolymerisiertem Vinylchlorid und Vinylacetat** machte die Trennung der Bestandteile bisher Schwierigkeiten. M. H. Swann und G. G. Esposito[3] fanden dafür den folgenden brauchbaren Weg, welcher darauf beruht, daß Alkydharz in schwach alkalischem Alkohol, ohne bei Zimmertemperatur schon verseift zu werden, dann in Lösung bleibt, wenn es zuvor in wenig Dioxan aufgelöst war, wogegen die Vinylpolymeren darin unlöslich sind und ausfallen. Man vermischt beispielsweise 1—2 g Vehikel (mit 0,1—0,2 g Vinylharz neben Alkydharz) mit 5 ml 1,4-Dioxan und läßt in 200 ml 0,125 n absol. alkoh. Kalilauge einlaufen, filtriert nach 5 min langem Schütteln das ausgeschiedene Vinylharz ab, wäscht es mit absol. Alkohol und trocknet es bei 60° C. Das Filtrat kocht man 1 Std am Rückflußkühler zur Verseifung des Alkydharzes, aus welchem sich dabei Phthalsäure als Dikaliumsalz abscheidet. Man saugt dieses auf einem Glassintertiegel ab, wäscht, trocknet und wägt es. Falls Kaliumcarbonat daruntergemengt sein sollte, bestimmt man das Carbonat durch Titration mit Salzsäure gegen Phenolphthalein und zieht es vom Gesamtgewicht der Kaliumsalze ab. Einen etwaigen Kaliumchloridgehalt (aus chloriertem Paraffin durch Verseifung entstanden) berücksichtigt man nach Titration mit Silbernitrat. Um in dem anfangs abgeschiedenen Vinylharz den Anteil des Polyvinylchlorids (etwa neben Polyvinylacetat) zu ermitteln, bestimmt man das Chlor auf bekannte Weise, wozu man es durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in Chlor-Ion überführt. F. Neumann.

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1291—1293 (1954). Amer. Cyanamid Co., Stamford, Conn.
[2] Bull. Soc. chim. Belgique **63**, 261—284 (1954). Univ. Lüttich (Belgien).
[3] Analyt. Chemistry **26**, 1054—1055 (1954). Aberdeen Proving Ground, Md. (USA).

**Einen rasch auszuführenden Nachweis von Glykolen in Alkydharzen** beschreibt Ch. B. Jordan[1]. Zur Verseifung werden 20—50 g des Harzes nach Zusatz von 25 ml Benzol und 300 ml 0,5 n alkoholischer Kalilauge 1,5 Std unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Abtrennen des ausgefallenen Dikaliumphthalates mit einer Glasfritte mittlerer Porenweite dampft man die Lösungsmittel auf dem Wasserbad ab und löst den Rückstand in 100—200 ml Wasser. Die gekühlte und durch Zusatz von 6 n Schwefelsäure auf Lackmusrot gebrachte Lösung wird nach Zugabe eines weiteren Milliliters der Säure 3mal mit je 100 ml Äther ausgeschüttelt, die ihrerseits wieder mit 4mal 25 ml Wasser extrahiert werden. Die mit der ursprünglichen wäßrigen Lösung vereinigten Waschwässer werden auf dem Dampfbad auf etwa 150 ml eingedampft und dann in einem Kolben mit absteigendem Kühler nach Zusatz von 50 ml Xylol zum Sieden erhitzt, bis etwa 100 ml wäßriger Phase abdestilliert sind. Der im Kolben verbliebene Rückstand wird auf 5—10 ml eingeengt. Nun wird zu einer Mischung von 4—5 ml 0,4 n Perjodsäurelösung mit 3—4 Tropfen konzentrierter Salpetersäure 1 ml des Konzentrates gegeben und die Mischung kräftig geschüttelt. Nach Zusatz von 2—3 ml 0,1 n Silbernitratlösung beweist dann das Auftreten einer weißen Fällung von Silberjodat ($AgJO_3$) die Anwesenheit von Glykolen mit benachbarten OH-Gruppen in dem untersuchten Harz. K. Söllner.

**Die Carboxylendgruppen in Polyäthylenterephthalat** bestimmt H. A. Pohl[2] durch Titration mit benzylalkoholischer Natronlauge nach dem Auflösen des Polymeren in siedendem Benzylalkohol (203° C) und Verdünnen der hochviscosen Lösung mit Chloroform. Da während des Erhitzens im Benzylalkohol durch allmähliche Zersetzung des Polymeren neue Säuregruppen entstehen, muß man eine möglichst kurze Auflösungszeit von 105—110 sec ziemlich genau einhalten und danach die Lösung schnell auf etwa 140° C abkühlen. In Fadenform löst sich das Polymere in der angegebenen Zeit leicht auf; Präparate von anderer Form, z. B. Folien, muß man vorher durch Mahlen zerkleinern, bis sie durch ein Sieb (20 mesh), bei besonders hohem Polymerisationsgrad sogar, bis sie durch ein Sieb (40 mesh) hindurchgehen. Der Zuwachs an Säuregruppen ist der Erhitzungsdauer proportional und beträgt bei 203° C und 1 min 0,88 Äquivalent für $10^6$ g; bei der Berechnung des Ergebnisses wird er berücksichtigt. — *Ausführung.* 0,1—0,2 g Einwaage übergießt man in einem Reagensglas von 15 × 125 mm mit 5 ml Benzylalkohol und taucht für 105—110 sec in ein Heizbad von 215° C, wobei man den Inhalt mit einem mechanischen Rührer ständig lebhaft durchmischt. Danach schreckt man die Lösung 6—7 sec lang in kaltem (20—30° C) Wasser ab, gießt sie in ein Becherglas zu 10 ml Chloroform und wäscht Reagensglas und Rührer mit 5 ml Benzylalkohol unter 60 sec langem Eintauchen in das Heizbad (215° C) nach. Die noch etwa 60° C warme Substanzlösung in insgesamt 20 ml Benzylalkohol + Chloroform (1:1) versetzt man mit 2 Tropfen neutraler 0,1%iger alkohol. Phenolrotlösung als Indicator und titriert mit 0,1 n Natronlauge, wobei man die Bürettenspitze in die Flüssigkeit eintauchen läßt und diese mechanisch rührt. Die Maßlösung bereitet man, indem man 0,41 ± 0,05 g Natriumhydroxydplätzchen in 0,4 ml Wasser auflöst, die Lösung mit 10 ml Methanol in einen 100 ml-Meßkolben spült und mit Benzylalkohol auf 100 ml verdünnt. Statt der benzylalkoholischen Natronlauge kann man (wegen der größeren Flüchtigkeit des Äthanols allerdings weniger gut)

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1657—1658 (1954). Paint and Chemical Lab., Aberdeen Proving Ground, Md. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1614—1616 (1954). E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del. (USA).

auch eine äthylalkoholische verwenden. Den Wirkungswert der Lösungen ermittelt man mit 0,1 n Salzsäure. — Die Ergebnisse der Carboxylbestimmung sind auf etwa 2% reproduzierbar. F. NEUMANN.

**Über die Analyse von fetten Ölen und Salzlösungen mit Hilfe der Mikrobestimmung der kritischen Mischungstemperatur** (MTk) berichten R. FISCHER und J. HORNER[1]. Die Durchführung des Verfahrens und verschiedene Anwendungen sind bereits früher ausführlich beschrieben worden[2]. Hier sei ergänzend folgendes angeführt: Als Testsubstanz für die Prüfung der fetten Öle eignet sich besonders *Äthylenchlorhydrin*, mit dem die kritische Mischungstemperatur von 17 fetten Ölen bestimmt wird. Man kann den MTk-Wert zur Identifizierung der meisten dieser Öle verwenden. Außerdem läßt sich *Ölsäure* in *Oliven- oder Sesamöl* bis zu einem Gehalt von 10% angenähert bestimmen. Auch ein Zusatz von *Paraffinöl zu fetten Ölen* kann auf diese Art ermittelt werden. Ferner kann das Verfahren zur ungefähren Bestimmung von *Ripsöl in Kürbiskernöl*, *Chloroform in Erdnußöl* usw. dienen. — Zur Untersuchung von *wäßrigen Salzlösungen* eignet sich *Phenol* als Testsubstanz. Es wurden 32 meist anorganische Salze, ferner einige organische Verbindungen untersucht. An Hand von Eichkurven kann der Gehalt der Lösungen auf etwa 0,3% genau, mitunter sogar genauer bestimmt werden, wenn man verschiedene Vorsichtsmaßregeln beachtet, über die in der Originalarbeit ausführlich berichtet wird. H. KURTENACKER.

**Die Isolierung des Unverseifbaren bei Ölanalysen** kann nach F. J. MULDER[3] wesentlich vereinfacht werden, wenn man die Substanz in Alkohol verseift und die alkoholische Seifenlösung vollkommen in abgemessener Menge Benzol löst. Die benzolische Lösung wird dann mit Wasser ausgeschüttelt. Dabei geht die Seife in die wäßrige Phase über, ohne zu viel Unverseifbares mitzuführen. Nach dem Trocknen und Eindampfen der benzolischen Phase wird das Unverseifbare zur Wägung gebracht. In der benzolischen Phase können auch unmittelbar die *Vitamine A und D* bestimmt werden. — *Ausführung.* 0,100—1 g Öl versetzt man in einem 50 ml-Meßkolben mit 10 ml n methanolischer Kalilauge und 5 ml reinem Methanol, wägt das Kölbchen samt Flüssigkeit, verseift 30 min auf dem Dampfbad, kühlt ab und füllt mit Methanol bis zum ursprünglichen Gewicht auf. Aus einer Bürette läßt man 40,0 ml trockenes Benzol zufließen, schüttelt gut durch und überträgt das Flüssigkeitsgemisch in einen Scheidetrichter, ohne auszuspülen. Nach Zugabe von 15 ml Wasser schüttelt man kräftig 1 min lang, trennt die Wasserschicht nach 10 min ab und wäscht die Benzolschicht durch 3maliges Ausschütteln mit je 5 ml Wasser. Hierauf läßt man die benzolische Lösung in einem Erlenmeyer-Kolben mit Schliffstopfen 15—30 min über granuliertem Calciumchlorid stehen und filtriert. Ein aliquoter Teil dieser Lösung wird im Meßkolben mit trockenem Benzol auf die zur Vitaminbestimmung erforderliche Konzentration verdünnt. Die Bestimmung kann spektrophotometrisch oder colorimetrisch nach CARR und PRICE (Vitamin A) bzw. NIELS (Vitamin D) ausgeführt werden. Im Falle von Vitamin A-lösungen und Vitaminlösungen in tierischem Öl ersetzt man das Methanol bei der Verseifung besser durch Äthanol. Die Ergebnisse der neuen Methode sind sehr befriedigend. H. FREYTAG.

---

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 386—400. Univ. Graz.

[2] Vgl. R. FISCHER u. Mitarb.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **33**, 316 (1947); **34**, 319 (1949); Naturwissenschaften **39**, 404 (1952); vgl. diese Z. **130**, 421 (1949/50); **140**, 225 (1953).

[3] Recueil Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **73**, 626—628 (1954). N. V. Philips-Roxane, Weesp (Holland).